

Zeitschrift

JUL 25 1929

für

**anorganische und allgemeine
Chemie**

Gegründet von GERHARD KRÜSS

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIOMONDY-Göttingen

herausgegeben von

G. Tammann
in Göttingen

und

Richard Lorenz†
in Frankfurt a. M.**LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS**

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 18.—

Ausgegeben am 6. Juli 1929

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
RICHARD LORENZ und ROBERT WINZER-Frankfurt a. M.: Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß. Nr. 17. Das Gleichgewicht zwischen Calcium und Natrium mit ihren Chloriden. Mit 2 Figuren im Text. (24. April 1929.)	193
E. KORDES-Berlin-Dahlem: Die Dampfdruckerniedrigung in konzentrierten Lösungen zweier flüchtiger Komponenten. Mit 7 Figuren im Text. (11. März 1929.)	203
E. KORDES und F. RAAZ-Berlin-Dahlem: Aufnahme von Siedediagrammen binärer hochsiedender Flüssigkeitsgemische. Mit 6 Figuren im Text. (11. März 1929.)	225
H. BRINTZINGER und B. TROEMER-Jena: Ein Beitrag zur Kenntnis der molekulardispersen Kieselsäure. Mit 8 Figuren im Text. (25. März 1929.)	237
W. I. NIKOLAJEW-Leningrad: Die Verteilung starker Basen und starker Säuren in gesättigten wäßrigen Lösungen. Mit 10 Figuren im Text. (23. März 1929.)	249
W. HERZ-Breslau: Über die Abhängigkeit der Oberflächenspannung und der Verdampfungswärme von Dichte und Temperatur bis an die kritische Temperatur. (2. Mai 1929.)	280
P. A. THIESSEN und B. KANDELAKY-Göttingen: Chromi-äthylate. Darstellung und Eigenschaften. Mit 5 Figuren im Text. (8. Mai 1929.)	285
W. KÖSTER-Dortmund: Aluminium und seine Mischkristallbildung mit Silicium. Bemerkung zur gleichnamigen Arbeit von L. ANASTASIADIS. Mit einer Figur im Text. (24. April 1929.)	295
W. KRINGS-Aachen: Über die Bildung von Einlagerungs- oder Anlagerungsverbindungen im kristallisierten Zustand. Mit einer Figur im Text. (25. April 1929.)	298
W. KRINGS-Aachen: Über die Addition von Ammoniak an Bleinitrat und Bleisulfat. Mit 9 Figuren im Text. (25. April 1929.)	309

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- VALENTIN KIREJEW: Zur Frage über die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme. (8. Februar 1929.)
- L. J. WEBER: Beitrag zu dem Problem der Löslichkeitsbeeinflussung. (18. März 1929.)
- S. RAY: Die Geschwindigkeit des Durchganges von Wasser durch eine halbdurchlässige Wand infolge des osmotischen Druckes. (29. März 1929.)
- G. GOSSELS: Versuche über die Stabilität der Hysteresis Fe-Ni-Legierungen. (8. April 1929.)
- L. TSCHUGAJEFF, J. TSCHERNJAJEFF und E. FRITZMANN: Über die Oxydation von Komplexverbindungen des Platins. Oxydation durch Persulfat und freien Sauerstoff. (10. Mai 1929.)
- R. SCHENCK, TH. DINGMANN, P. H. KIRSCHT und H. WESSELKOCK: Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions- und Kohlungsvorgänge beim Eisen. VIII. 9. System Eisen-Sauerstoff. (13. Mai 1929.)
- A. CH. VOURNASOS: Die ersten Silberjodorhodanide. (13. Mai 1929.)
- E. FRITZMANN: Über einige Komplexverbindungen des Platinchlorürs mit Amineacetal. (10. Mai 1929.)
- R. SCHWARZ und E. REIDT: Zur Kenntnis hochschmelzender keramischer Massen. Eine Untersuchung über die Systeme Koalin-Tonerde-Feldspat und Koalin-Zirkondioxyd-Feldspat. (29. Mai 1929.)
- J. A. M. VAN LIEMPT: Die Reduktion von Alkaliwolframaten mit Wasserstoff. (30. Mai 1929.)
- M. BOBTELSKI und A. ROSENBERG: Über die Oxydationsgeschwindigkeit von Bromwasserstoff mittels Chromsäure in Gegenwart von Chloriden und die katalytische Beeinflussung der Mn-Ionen im Salzmilieu. (30. Mai 1929.)

(Fortsetzung auf Seite 3 des Umschlags.)

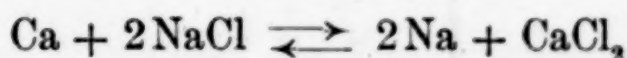
Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß. Nr.17.

**Das Gleichgewicht zwischen Calcium und Natrium
mit ihren Chloriden.**

VON RICHARD LORENZ UND ROBERT WINZER.

Mit 2 Figuren im Text.

Ein technisches Verfahren der Natriumgewinnung besteht in der Schmelzflußelektrolyse von Kochsalz-Erdalkalichloridgemischen, wobei als Zusatz im wesentlichen CaCl_2 in Betracht kommt. Das Verfahren basiert auf der auffälligerweise stark bevorzugten Abscheidung von Na (mit etwa 1,5% Ca) auch bei hohem Calciumchloridgehalt der Bäder. Es war daher auch von diesem Standpunkte aus wünschenswert, das Gleichgewicht

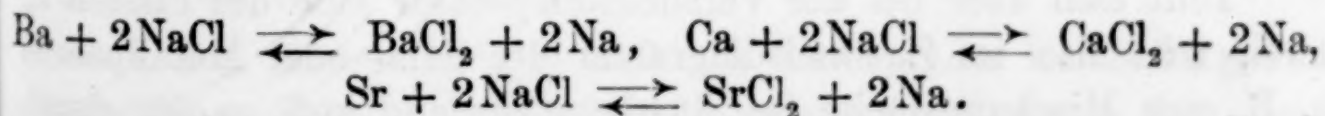


einer Untersuchung zu unterziehen.

In der Literatur finden sich Angaben von Einzelversuchen über diese Reaktion meist ohne quantitative Auswertung. LIES-BODARD¹⁾ konnte eine Reaktion zwischen Natriummetall und Calciumchlorid nicht beobachten.

MUTHMANN und METZGER²⁾ und MOISSAN³⁾ stellten den Reaktionsverlauf $\text{Ca} + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons 2\text{Na} + \text{CaCl}_2$ fest und erhielten als Reaktionsprodukt bei geringem Kochsalzüberschuß 98,6% Na, 0,85% Ca, eine Beobachtung, die bestätigt werden konnte.

In neuester Zeit untersuchten JELLINEK und CZERWINSKY⁴⁾ die Gleichgewichte



¹⁾ LIES-BODARD, Ann. de Chim. et de Phys. (3) 54 (1858), 364.

²⁾ W. MUTHMANN und J. METZGER, Ann. 355 (1907), 137.

³⁾ H. MOISSAN, Bull. Soc. chimique 21 [3] (1899), 817.

⁴⁾ K. JELLINEK und J. CZERWINSKY, Z. phys. Chem. 110 (1924), 200.

Sie verwendeten jedoch statt reiner Metalle deren Bleilegienungen. Wir werden auf diese Arbeiten später zurückkommen.

Standpunkt der Phasenregel.

In einem aus zwei Metallen und ihren Salzen mit einem gemeinsamen Anion aufgebauten System ist die Zahl der Komponenten drei. Bei Anwesenheit einer Salz- und einer Metallphase im flüssigen Zustand sind drei Phasen vorhanden, diese beiden und die gemeinsame Dampfphase. Bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck zieht eine Veränderung der Zusammensetzung der einen flüssigen Phase eine Zusammensetzungsänderung der anderen nach sich. Alle Gleichgewichtszustände liegen daher auf einer stetig verlaufenden Isotherme. (Eine derartige Kurve ist als Beispiel in Fig. 1 gestrichelt eingezeichnet. Sie bezieht sich auf das Gleichgewicht $\text{Pb} + \text{CdCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{PbCl}_2$.)¹⁾

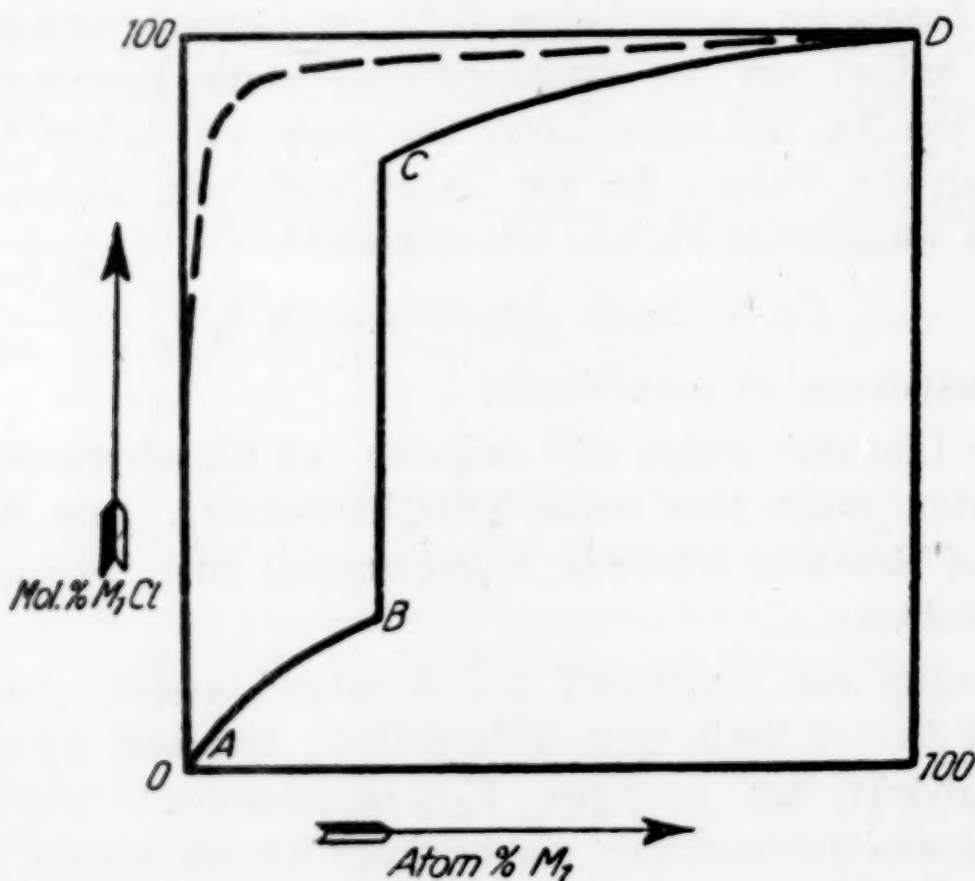


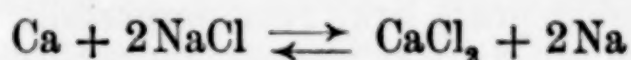
Fig. 1.

Teilt sich aber bei der Versuchstemperatur eine der Phasen in zwei, tritt also im Zustandsdiagramm des Salz- oder Metallpaares z. B. eine Mischungslücke im flüssigen Zustand auf, so ist durch diese Phasenvermehrung eine Freiheit im System weniger verfügbar, bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck ist dann die Gleich-

¹⁾ Vgl. R. LORENZ, Gesetz der chem. Massenwirkung. Leipzig 1927 (Leopold Voss), S. 80 und ff.

gewichtslage bestimmt. Eine Änderung der Zusammensetzung der einen Phase zieht keine Änderung der Zusammensetzung der anderen Phase nach sich.

Ein Gleichgewicht der zweiten Art mit im Schmelzfluß inhomogener Metallphase stellt das älteste von LORENZ untersuchte System $\text{Pb} + \text{ZnCl}_2 \rightleftharpoons \text{PbCl}_2 + \text{Zn}$ dar.¹⁾ Das vorliegende



gehört ebenfalls in diese Kategorie, weil die Metalle Ca und Na eine Mischungslücke im flüssigen Zustand aufweisen.²⁾

Nach dem Zustandsdiagramm Ca-Na ist bei 810° zwar alles Metall geschmolzen, doch nur dann homogen, wenn mit Ca etwa 10% Na und mit Na etwa 2% Ca legiert sind. Der Verlauf der Gleichgewichtskurve $\text{Ca} + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 + 2\text{Na}$ muß sonach in drei Teile zerfallen. (Siehe Fig. 1, worin die Abszisse Molprozent Metall, die Ordinate Molprozent Salz, wie üblich, darstellt.)

1. Auf dem Kurvenast *AB* sind Salz- und Metallphase homogen, die Gleichgewichtskurve ist eine stetig gekrümmte Linie. Das Na löst das Ca auf, bis die Konzentration des Punktes *B* erreicht ist.

2. Im Punkt *B* bedingt die Zusammensetzung der Metallphase ein solches Verhältnis Na:Ca, daß die Löslichkeit des Ca überschritten wird und eine zweite flüssige Phase in Erscheinung tritt. Eine solche Phasenvermehrung bedingt nach obigen Betrachtungen, daß bei festgelegter Temperatur und konstantem Druck keine Freiheit verfügbar ist. Auf der Geraden *BC* gehört zu den verschiedenen Verhältnissen $\text{CaCl}_2:\text{NaCl}$ das gleiche Verhältnis Ca zu Na in der Gesamtmetallmenge. Diese Gesamtmenge besteht aus zwei koexistenten flüssigen Phasen, einer gesättigten Ca-Lösung in Na und einer gesättigten Na-Lösung in Ca. Das Mengenverhältnis dieser beiden Lösungen zueinander ändert sich von *B* bis *C* kontinuierlich. In *B* liegt reine Ca-Lösung in Na, in *C* reine Na-Lösung in Ca vor.

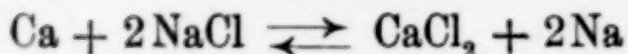
3. Der Kurventeil *CD* stellt die miteinander im Gleichgewicht befindlichen Salz- und Metallphasenzusammensetzungen dar, deren Verhältnis Ca:Na unter der Löslichkeit des Na in Ca bleibt.

¹⁾ W. REINDERS, Z. anorg. Chem. 25 (1900), 126.

²⁾ R. LORENZ und R. WINZER, Z. anorg. u. allgem. Chem. 179 (1929), 281.

Gleichgewichtseinstellung und Fixierung.

Die Feststellung der Gleichgewichtslage der Reaktion



erfolgte durch Schütteln bekannter Salz- und Metallmengen im Schmelzfluß, Abschrecken und Analyse.

Die zur Untersuchung gebrauchten Materialien wurden auf ihren Reinheitsgrad geprüft bzw. rein dargestellt.

1. Na-Metall, in dem keine Verunreinigungen nachgewiesen werden konnte.

2. Ca-Metall reinst von KAHLBAUM. Analyse: 98,76% Ca, 0,14% SiO₂, 0,11% Al₂O₃ + Fe₂O₃, fast chlorid- und carbidfrei.

3. NaCl p. a. von MERCK, 1 Stunde getrocknet bei 600°.

4. CaCl₂, rein dargestellt für diese Versuche.

Das von den Firmen MERCK und KAHLBAUM gelieferte getrocknete oder geschmolzene CaCl₂ enthielt außer viel CaO reichlich Eisen; Schmelzen aus diesem Material waren tiefgrün gefärbt. Um reines, wasser- und oxydfreies Material zu erhalten, wurde CaCl₂ · 6H₂O p. a. von MERCK in einer Porzellanschale unter öfterem Rühren etwa bis zum Dihydrat entwässert. Eine Hydrolyse erfolgt bei dieser Temperatur noch nicht. Das Produkt wurde im umfangreichen Porzellantiegel im elektrischen Ofen weitergetrocknet, wobei dauernd HCl-Gas durchgeleitet wurde, um die Hydrolyse zurückzudrängen. Nach völligem Entwässern wurde eingeschmolzen und bei 850° 30 Minuten kräftig getrocknetes HCl-Gas durchgeblasen. Die wasserklare dünnflüssige Schmelze wurde in eine schwach vorgewärmte Porzellanschale gegossen und über P₂O₅ erkalten lassen. Das Material ist rein weiß und von großkristallinem Bruch.

Analyse: Oxydgehalt (Alkalititration mit Indikator Phenolphthalein) 0,05% CaO, 99,30% CaCl₂, 0,12% SiO₂, Al Spur.

Die Versuche wurden in der bei der Untersuchung der schmelzflüssigen Gleichgewichte stets angewandten Schüttelapparatur¹⁾ durchgeführt.

Die möglichst genau abgewogenen Metalle und Salze wurden in beiderseitig zugeschmolzenen Röhren aus Supremaxglas bei der Versuchstemperatur geschüttelt. Der elektrische Röhrenofen war von 25 cm Länge und 30 mm lichter Weite. Der Ofen war beiderseitig durch Asbestpfropfen verschlossen. Der eine Verschluß trug die Durchbohrung zur Einführung des Thermoelements zur Ofen-

¹⁾ Vgl. R. LORENZ, M.W.G. Leipzig 1927, S. 80 ff.

mitte. Durch den Pfropfen auf der Gegenseite führte ein Eisenstab, an dem ein Hohlzylinder aus Eisenblech angeschweißt war. Diese mit Asbest ausgekleidete Hülse diente zur Aufnahme des Versuchsröhrchens und erlaubte das senkrechte Ausbringen der Probe nach dem Erhitzen.

Ein Versuch nahm folgenden Verlauf: die hygroskopischen Stoffe Na und CaCl_2 wurden unter allen gebräuchlichen Vorsichtsmaßnahmen aus Wägegläsern in das einseitig zugeschmolzene, mit Stopfen verschließbare Versuchsrohr eingewogen. Die gewünschte Menge NaCl wurde aus diesen Einwagen berechnet und mit Wägeschiffchen und Nachpinseln rasch hinzugefügt. Hierauf wurde am Sauerstoff-Luftgebläse zugeschmolzen, wobei das Rohr durch einen Stopfen mit dünner Capillare geschlossen gehalten wurde. Die Größe und Weite des Versuchsrohres richtete sich nach der Einwage, bei hohen Versuchstemperaturen ist es nötig, wandstarke (2—3 mm) Röhren zu verwenden. Ein Überdruck im Innern entsteht nicht, im Gegenteil, das Calcium nimmt die Luftreste auf und durch das entstehende Vakuum werden die Wände dünner Röhren bis auf den von der Schmelze erfüllten Teil zusammengezogen. Die eingeschmolzene Probe wurde dann 30 Minuten bei Versuchstemperatur geschüttelt.

Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurde bei konstant gehaltener Temperatur der Ofen senkrecht gestellt und 15 Minuten in dieser Lage belassen. Das leichte Metall schichtete sich dann über der Salzschnmelze rein ab. Mit Hilfe des zylindrischen Einsatzes wurde das Rohr in senkrechter Stellung herausgehoben, mit einer mit Asbest umwickelten Tiegelszange angefaßt und sofort in einem mit CCl_4 gefüllten Gefäß bewegt. Auf diese Weise erstarrte die Schmelze und ermöglichte die Fixierung des Gleichgewichtszustandes bei der Versuchstemperatur.

Das Glas ist gegen die Schmelze sehr widerstandsfähig, es überzieht sich auf der inneren Seite mit einer dünnen, sehr harten Schicht (Si), die den weiteren Angriff verhindert. Messende Versuche über die Größe der Korrosion wurden bei den Gleichgewichten mit Zusätzen zur Metallphase angestellt. Bleinatriumlegierungen bekannten Gehaltes verloren bei einer Schütteldauer von 30 Minuten bei 800° etwa 20—30 mg Natrium, eine Menge, die bei den Metall-einwagen von 3 g höchstens 1% beträgt.

Analysen.

Das Versuchsrohr wurde unter absoluten Äther zerschlagen und Metall- und Salzphase mechanisch getrennt. Die Metalloberflächen

waren völlig blank, das Metall bildete über der Salzphase mit scharfem Meniskus einen salzfreien Regulus. Unter Äther wurde die Metallphase abgetrennt, der Äther im Vakuumexsiccator über P_2O_5 abgesaugt und das Metall ausgewogen. Es wurde im trockenen Becherglas mit absolutem Methanol versetzt, das Natrium ging in Lösung und glänzende Flitter von Ca blieben zurück. Beim Zusatz von Wasser erfolgte dann Lösung von Ca unter erneuter Wasserstoffentwicklung. Die Lösung wurde mit HNO_3 angesäuert und ein aliquoter Teil auf Chlorfreiheit geprüft. Alle Versuche, bei denen durch $AgNO_3$ mehr als Opalescenz auftrat, wurden verworfen. Die salpetersaure Lösung wurde ammoniakalisch gemacht, das Calcium als Oxalat gefällt und als Sulfat gewogen.

Die Alkalititration ergab ebenfalls die Freiheit der Metallphase von Salzen, eine geringe Wasseranziehung hätte bei der großen Einwage (2–3 g) keinen Einfluß.

Aus der Salzphase wurde in gleicher Weise eine Probe entnommen und in ihr durch Säuretitration das vernebelte Metall ermittelt. Eine Analyse der Salzphase unterblieb, da die sehr kleinen Zusammensetzungsänderungen durch die Vernebelung überdeckt waren. Die Zusammensetzung der Salzphase wurde aus der Einwage, dem Metallgewicht und der Zusammensetzung der Metallphase berechnet.

Berechnungsbeispiel: Versuch Nr. 9

Einwagen:	2,943 g Na	Analyse der Metallphase:	
	3,076 g $CaCl_2$	Na + Ca	614,4 mg
	5,380 g NaCl	$CaSO_4$	32,2 mg
		604,9 mg Na,	9,5 mg Ca
		= 0,9 Atom-% Ca,	
		99,1 Atom-% Na.	

Die Natriumeinwage 2,943 g = 127,7 Milligrammatome besteht nach der Metallphasenanalyse nach der Gleichgewichtseinstellung aus 99,1 Atom-% Na und 0,9 Atom-% Ca; aus 0,9% von 127,7 Milligrammatomen ist NaCl entstanden, während die äquivalente Menge $CaCl_2$ verbraucht ist und als Metall auftritt.

$$\begin{array}{ll} \text{Gebildet} & 1,15 \text{ Millimol NaCl} \\ \text{Verbraucht} & \frac{1,15}{2} = 0,58 \text{ Millimol } CaCl_2. \end{array}$$

Salzeinwagen:

$$\begin{array}{ll} 3,076 \text{ g } CaCl_2 & 5,380 \text{ g NaCl} \\ = 27,70 \text{ Millimol } CaCl_2 & = 91,96 \text{ Millimol NaCl.} \end{array}$$

Verbrauch 0,58 Millimol $CaCl_2$, entstanden aus Na 1,15 Millimol in der Gleichgewichtsmischung

$$\begin{array}{ll} 93,11 \text{ Millimol NaCl} & 77,5 \text{ Mol-\% NaCl} \\ 27,12 \text{ Millimol } CaCl_2 & 22,5 \text{ Mol-\% } CaCl_2. \end{array}$$

Gleichgewicht bei 800° im Schmelzfluß herrscht, wenn

in der Salzphase

77,5 Mol-% NaCl

22,5 Mol-% CaCl₂

in der Metallphase

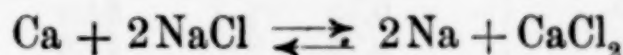
99,1 Atom-% Na

0,9 Atom-% Ca

vorhanden sind.

Das Berechnungsbeispiel zeigt gleichzeitig, wie relativ klein die Konzentrationsänderungen in der Salzphase sind, Na-Berechnung ist hier zuverlässiger als die durch Vernebelung gefälschte Analyse.

Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der im System



ausgeführten Gleichgewichtsversuche und ihrer Auswertung.

Insbesondere geht aus diesen Versuchen, außer der Festlegung der Gleichgewichtsisothermen, hervor:

1. Der Endzustand der Reaktion $\text{Ca} + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}_2 + \text{CaCl}_2$ ist von beiden Seiten in gleicher Weise erreichbar. Bei der praktischen Ausführung war die Anwendung von Natriummetall als Ausgangsprodukt vorteilhafter.

2. Die Gleichgewichtslage ist von dem Mengenverhältnis der flüssigen Phasen zueinander unabhängig.

3. Eine Abhängigkeit von der Temperatur konnte nicht beobachtet werden. Innerhalb eines Temperaturintervalles von mehr als 300° konnten keine über die analytischen Fehlergrenzen gehenden Verschiedenheiten festgestellt werden.

Diese Beobachtung entspricht den bei schmelzflüssigen Gleichgewichten vielfach schon gemachten Erfahrungen, nach denen auch bei anderen untersuchten Systemen der Temperaturkoeffizient öfter sehr klein gefunden wird.¹⁾

Die Gleichgewichtsisotherme.

Zur graphischen Darstellung wurde die Metallphasenzusammensetzung in Atomprozenten auf der Abszisse, die Salzphasenzusammensetzung auf der Ordinate (in Molprozenten) des Koordinatenrechtecks aufgetragen. Der Nullpunkt der Ca-Konzentration fällt mit dem Nullpunkt der CaCl₂-Konzentration zusammen. Die Darstellung der Gleichgewichtskurven in einem Koordinatenrechteck statt in dem sonst üblichen und berechtigteren Quadrat wurde wegen der extremen Lage des Gleichgewichts zugunsten der Na-Bildung gewählt.

¹⁾ R. LORENZ, M.W. G., Leipzig 1927, S. 78, 83.

Tabelle 1.

Gleichgewicht $\text{Ca} + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 + 2\text{Na}$ (810°).

Gleichgewicht (Atom-Mol-%).

Vs.-Nr.	Na	Ca	NaCl	CaCl ₂
1	99,89	0,11	96,7	3,3
2	99,69	0,31	93,1	6,9
3	99,68	0,32	91,2	8,8
4	99,66	0,34	90,0	10,0
5	99,50	0,50	87,0	13,0
6	99,25	0,75	84,8	15,2
7	99,25	0,75	81,5	18,5
8	99,21	0,79	80,1	19,9
9	99,11	0,89	76,4	23,6
10	99,23	0,77	72,4	27,6
11	99,13	0,87	70,1	29,9
12	99,02	0,98	65,1	34,9
13	99,71	0,29	68,0	32,0
14	99,10	0,90	59,2	40,8
15	99,29	0,71	58,4	41,6
16	99,10	0,90	55,3	44,7
17	99,12	0,88	52,2	47,8
18	99,16	0,84	44,8	55,2
19	99,06	0,94	44,2	55,8
20	99,12	0,88	37,5	62,5
21	98,30	1,70	34,9	65,1
22	99,06	0,94	33,7	66,3
23	99,14	0,86	27,3	72,7
24	99,21	0,79	25,0	75,0
25	99,30	0,70	24,6	75,4
26	99,07	0,93	13,5	86,5
27	99,15	0,85	9,6	90,4
28	99,41	0,59	9,1	90,9
29	99,07	0,93	8,62	91,38
30	99,01	0,99	4,49	95,51
31	99,11	0,89	3,39	96,68
32	99,25	0,75	1,90	98,10
33	99,09	0,91	1,89	98,11
34	99,00	1,00	1,64	98,36
35	98,71	1,29	1,04	99,96
36	99,04	0,96	48,3	51,7
37	99,36	0,64	28,1	71,9
38	98,86	1,14	72,8	27,2
39	99,11	0,89	2,9	97,1
Gleichgewicht bei 700°.				
40	99,25	0,75	33,5	66,5
41	99,31	0,69	33,6	64,4
42	99,26	0,74	46,8	53,2
43	99,44	0,56	57,2	42,8
44	99,48	0,52	66,2	33,8
45	99,56	0,44	66,8	34,2
Gleichgewicht bei 600°.				
46	99,80	1,20	47,3	52,7
47	99,09	0,91	46,5	53,5
48	99,51	0,49	55,8	44,2
49	99,22	0,78	56,8	43,2

Tabelle 1 (Fortsetzung).
Gleichgewicht bei 500°.

Vs.-Nr.	Na	Ca	NaCl	CaCl ₂
50	99,49	0,51	48,1	51,9
51	99,12	0,88	48,4	51,6
52	99,06	0,94	49,4	50,6
53	93,13	0,87	48,0	52,0

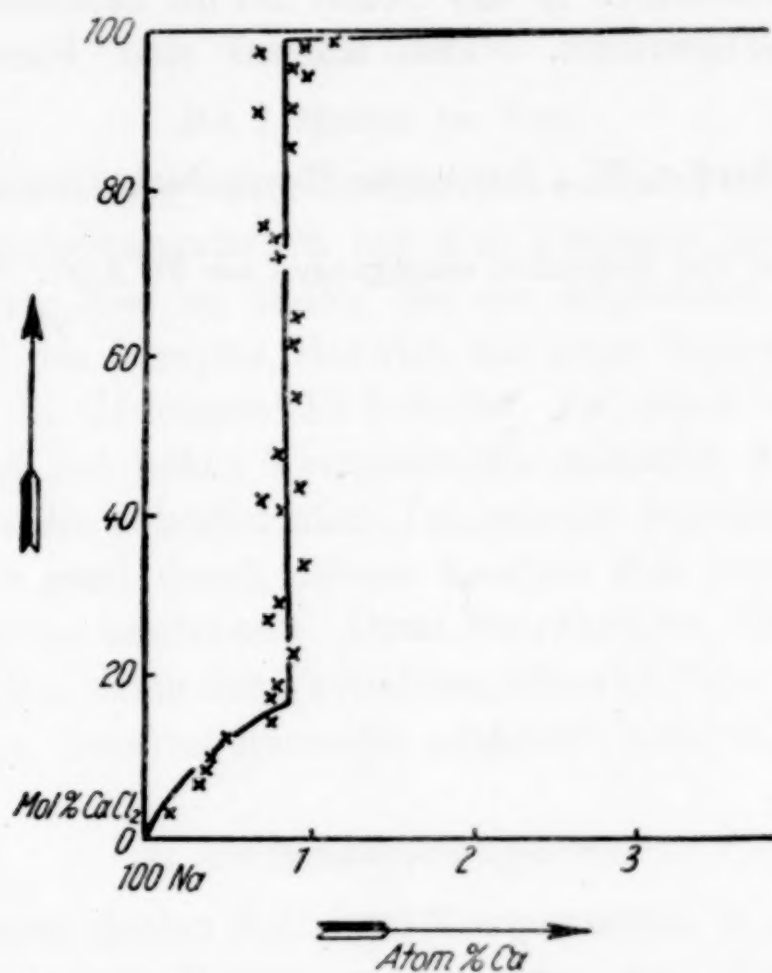


Fig. 2.

Die Gestalt der Gleichgewichtskurve entspricht den aus der Anwendung der Phasenregel gefolgerten Erwartungen (siehe oben S. 195). Der Verlauf der Kurve von 0 bis 16 Mol-% CaCl_2 in der Salzschnmelze entspricht dem Kurvenast AB in Fig. 1 (S. 194). Die durch die Mischungslücke im Schmelzdiagramm Ca-Na bedingte Konstanz der Metallphasenzusammensetzung umfaßt das Gebiet von 16 bis 98,5 Mol-% CaCl_2 . Dieser Teil entspricht der Geraden BC der Fig. 2. Der in diesem Schema dargestellte Kurventeil CD entzog sich der Messung. Bei Anwesenheit größerer Mengen Ca im Gesamtregulus wird durch die Steigerung des spezifischen Gewichts eine Trennung von Metall und Salz unvollkommen. Der Verlauf dieses Astes, der sich nur auf Konzentrationen von 98,5 bis 100% CaCl_2 erstreckt, ist jedoch durch die Lage des End-

punktes CaCl_2 100, Ca 100 fixiert, er kann nur einen steilen Abfall nach diesem Punkt darstellen.

Die bei niedrigeren Versuchstemperaturen ausgeführten Versuche konnten sich wegen der Gestalt des Schmelzdiagramms CaCl_2 -NaCl nur auf Gleichgewichte mit denjenigen Salzphasenzusammensetzungen erstrecken, die bei der Versuchstemperatur noch völlig flüssig waren. Die Metallkonzentrationen fallen unter diesen Bedingungen vollkommen in das Gebiet des bei bestimmter Temperatur fixierten Gleichgewichts. Die Kurven sind Parallelen zu der Ordinate.

Frankfurt a. M., Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. April 1929.

Die Dampfdruckerniedrigung in konzentrierten Lösungen zweier flüchtiger Komponenten.

Von E. KORDES.

Mit 7 Figuren im Text.

Im Zusammenhang mit Siedepunktsbestimmungen an hochsiedenden Flüssigkeitsgemischen sah sich Verfasser genötigt, irgendeinen einfachen Weg zu finden, der die Möglichkeit gibt, die Zusammensetzung des Dampfes, der sich mit einer bestimmten Flüssigkeitsmischung im Gleichgewicht befindet, zu ermitteln. Denn die Arbeitsmethoden bei hohen Temperaturen gestatten nur in seltenen Fällen, den bei einer bestimmten Temperatur übergehenden Dampf zu kondensieren und durch dessen Analyse den jeweiligen Gleichgewichtszustand zu bestimmen. Diese Bemühungen führten zu einer allgemeinen Betrachtung der Partialdampfdrucke über konzentrierten Lösungen, deren Resultat nunmehr mitgeteilt werden soll.

A. Die Dampfdruckdiagramme.

Haben wir im idealen Fall zwei Komponenten, in deren flüssigen Mischungen zwischen Molekülen gleicher Art dieselben Kräfte wirken, wie zwischen ungleichen Molekülen, so gilt für die Eigenschaften solcher Lösungen die gewöhnliche Mischungsregel. Betrachten wir speziell die Dampfdrucke bei konstanter Temperatur, so liegen die Gesamtdampfdrucke der Mischungen auf der Geraden, die die Dampfdrucke der beiden reinen Komponenten vereinigt. Zugleich fallen die beiden Partialdampfdrucke proportional der Konzentration der zweiten Komponente ab. Die Dampfdrucke, wie sie in einem solchen idealen Fall vorliegen, sind in den Figg. 1—5 durch die entsprechenden drei Geraden dargestellt. Bei derartigen idealen Lösungen würde somit, wie aus geometrischen Gründen leicht einzusehen ist, auch das RAOULT'sche Gesetz der relativen Dampfdruckerniedrigung:

$$\frac{P_a - p_a}{P_a} = \frac{b}{a + b} \quad \text{bzw.} \quad \frac{P_b - p_b}{P_b} = \frac{a}{a + b}$$

für alle Konzentrationen gelten. Hierbei bedeuten P_a und P_b die Dampfdrucke der beiden reinen Komponenten, p_a bzw. p_b deren Partialdampfdrucke über der flüssigen Mischung und a bzw. b deren Molenbrüche (bzw. die Konzentrationen in Molprozenten) in der mit dem betreffenden Dampf im Gleichgewicht vorhandenen Flüssigkeit.

Dividieren wir die beiden Gleichungen durcheinander, so erhalten wir folgende Beziehung:

$$\frac{P_b - p_b}{P_b} : \frac{P_a - p_a}{P_a} = a : b. \quad (1)$$

Für ideale Lösungen folgt diese Beziehung ebenfalls aus geometrischen Gründen. Wir wissen jedoch, daß das RAOULT'sche Gesetz bei höheren Konzentrationen bei den meisten Lösungen seine Gültigkeit verliert, weil hier in der Regel noch besondere, zwischen den einzelnen Molekülen wirkenden anziehenden oder abstoßenden Kräfte hinzukommen.

In einer früheren Arbeit¹⁾ konnte Verfasser zeigen, daß für die relative eutektische Gefrierpunktserniedrigung folgende Gleichung gilt:

$$\frac{T_b - T_e}{T_b} : \frac{T_a - T_e}{T_a} = a : b. \quad (2)$$

Hier bedeuten T_b und T_a die Schmelztemperaturen der beiden reinen Komponenten, T_e die eutektische Temperatur (alle in absoluter Zählung) und a bzw. b die Molenbrüche der beiden Komponenten im Eutektikum.

Aus einer binären Lösung, bei der im Eutektikum die beiden Komponenten im reinen Zustande enthalten sind, kristallisieren die einzelnen Komponenten längs den jeweiligen Löslichkeitskurven bei bestimmten Temperaturen, die stets unterhalb der Schmelzpunkte der beiden reinen Stoffe liegen. In Analogie zu den Partialdampfdrücken könnte man hier gewissermaßen von „Partialschmelztemperaturen“ (t_a bzw. t_b) der Komponenten in der Mischung sprechen. Im speziellen Fall des Eutektikums, d. h. der einzigen Konzentration, bei der t_a und t_b im stabilen Zustande zugleich realisierbar sind, würde dann gelten:

$$t_a = t_b = T_e$$

und Gleichung (2) würde folgende Form annehmen:

$$\frac{T_b - t_b}{T_b} : \frac{T_a - t_a}{T_a} = a : b. \quad (3)$$

¹⁾ E. KORDES, Z. anorg. u. allg. Chem. 167 (1927), 97—112.

Ein Vergleich dieser Beziehung mit Gleichung (1) zeigt sofort die völlige Identität der Gestalt der beiden Gleichungen, nur daß in einem Fall die Temperaturen durch die entsprechenden Dampfdrucke bzw. zu ersetzen sind. Für die eutektische Gleichung (3) konnte an Hand eines großen experimentellen Materials gezeigt werden, daß sie unabhängig von der Art der Stoffe ist, also auch bei nichtidealen Lösungen gilt. Auf Grund der Übereinstimmung der Gesetze der Gefrierpunktserniedrigung und der Dampfdruckerniedrigung in verdünnten Lösungen konnte von vornherein angenommen werden, daß ebenso Gleichung (1) auch bei nichtidealen Lösungen ihre Gültigkeit behält, da bei dieser Betrachtungsweise die hinzukommenden Kräfte zwischen den einzelnen Komponenten scheinbar gerade kompensiert werden.

Im folgenden ist eine Reihe von Dampfdruckdiagrammen, wie sie von verschiedenen Forschern gemessen worden ist, tabellarisch und in Figuren wiedergegeben, aus denen zu ersehen ist, daß die allgemeine Gleichung (1) der relativen Dampfdruckerniedrigung in der Tat auch bei nicht idealen Lösungen gilt, und daß sie unabhängig von der Konzentration ist.

Die Auswahl der hier wiedergegebenen Dampfdruckdiagramme wurde derart getroffen, daß die drei Haupttypen von Dampfdruckdiagrammen vertreten sind: 1. nahezu ideale Lösung (Beispiel: N_2-O_2), 2. der Gesamtdampfdruck liegt oberhalb der verbindenden Geraden (Beispiel: H_2O-CH_3COOH) und 3. der Gesamtdampfdruck liegt unterhalb der verbindenden Geraden und bildet ein Minimum (Beispiel: $H_2O-HCOOH$ und Aceton-Chloroform). Die Systeme H_2O-CH_3COOH und $H_2O-HCOOH$ zeigen zugleich den Einfluß von Polymerisation im Dampfzustand und das System Aceton-Chloroform den Einfluß von Verbindungsbildung im flüssigen Zustande.

Im Gegensatz zu den Schmelzdiagrammen sind wir bei den Dampfdrucken in der Lage, einen Gesamtdampfdruck P_x der Lösung zu messen, für den unter der Voraussetzung, daß die betreffenden Dämpfe den Gasgesetzen folgen, die DALTON'sche Beziehung gilt:

$$P_x = p_a + p_b. \quad (4)$$

Setzen wir nunmehr (4) in die Gleichung (1) ein, so erhalten wir nach einer einfachen Umformung folgende zwei Gleichungen:

$$p_a = \frac{P_b \left(\frac{a}{b} - 1 + \frac{P_x}{P_b} \right)}{1 + \frac{a}{b} \cdot \frac{P_b}{P_a}},$$

$$p_b = \frac{P_b \left(1 - \frac{a}{b} + \frac{a}{b} \cdot \frac{P_x}{P_a} \right)}{1 + \frac{a}{b} \cdot \frac{P_b}{P_a}}.$$

Dividiert man diese beiden Gleichungen durcheinander, so erhält man:

$$\frac{p_b}{p_a} = \frac{1 - \frac{a}{b} + \frac{a}{b} \cdot \frac{P_x}{P_a}}{\frac{a}{b} - 1 + \frac{P_x}{P_b}}$$

und nach einer weiteren Umformung schließlich:

$$\frac{p_b}{p_a} = \frac{1 + \frac{a}{b} \left(\frac{P_x - P_a}{P_a} \right)}{\frac{a}{b} + \left(\frac{P_x - P_b}{P_b} \right)} \quad \text{oder} \quad \frac{p_b}{p_a} = \frac{b + a \left(\frac{P_x - P_a}{P_a} \right)}{a + b \left(\frac{P_x - P_b}{P_b} \right)}. \quad (5)$$

Die grundlegende Beziehung (1) besagt, daß in Lösungen zweier flüchtiger Stoffe beliebiger Konzentration die relativen Dampfdruckerniedrigungen sich zueinander umgekehrt verhalten, wie die Konzentration ihrer Moleküle in der Flüssigkeit.

Kennen wir somit die Dampfdrucke der reinen Komponenten bei der betreffenden Temperatur und ihre Partialdampfdrucke über der Lösung, so können wir nach Gleichung (1) die Zusammensetzung der dazugehörigen Flüssigkeit berechnen.

Andererseits kann man, wenn die Konzentration der Flüssigkeit, die Dampfdrucke der reinen Komponenten sowie der Gesamtdampfdruck der Lösung bekannt sind, mit Hilfe von Gleichung (5) und der DALTON'schen Beziehung (4) die beiden Partialdampfdrucke bzw. die Zusammensetzung des Dampfes berechnen, ohne ihn, wie es bisher üblich war, analysieren zu müssen.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Dampfdrucke der reinen Komponenten P_a und P_b , der Gesamtdampfdruck der Lösung P_x , sowie die beiden Partialdampfdrucke p_a und p_b stets in mm Hg

Tabelle 1.
Dampfdrucke des Systems N₂-O₂ bei 74,7° abs.
(Die gefundenen Werte nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, l. c.)

P_x in mm	Mol-% N ₂			p_{N_2}		p_{O_2}	
	Flüss. gef.	Dampf		gef.	ber.	gef.	ber.
		gef.	ber.				
10,0	0	0	0	0	0	10,0	10,0
15,5	10	41,3	41,7	6,4	6,4	9,1	9,0
20,6	20	60,2	60,7	12,4	12,5	8,2	8,1
25,3	30	71,1	71,5	18,0	18,1	7,3	7,2
29,6	40	78,8	78,4	23,2	23,3	6,4	6,3
33,7	50	84,0	84,2	28,3	28,4	5,4	5,3
37,7	60	88,0	88,2	33,2	33,2	4,5	4,5
45,1	80	97,0	97,0	43,1	43,1	2,0	2,0
53,1	100	100	100	53,1	53,1	0	0

Tabelle 2.
Dampfdrucke des Systems H₂O-HCOOH bei 80° C.
(Die gefundenen Werte nach M. S. WREWSKY u. A. A. GLAGOLEWA.)

P_x gef. in mm	Mol-% HCOOH			p_{HCOOH} in mm		p_{H_2O} in mm		Mol-% (HCOOH) ₂ gef. in Dampf
	Flüss. gef.	Dampf		gef.	ber.	gef.	ber.	
		gef.	ber.					
355,1	0	0	0	0	0	355,1	355,1	0
338,4	9,6	4,5	5,6	15,3	19,2	323,1	319,2	13,3
306,2	21,0	12,3	12,0	37,7	36,7	268,5	269,5	24,0
285,5	38,3	32	34,0	91,4	97,2	194,1	188,3	34,8
284,7	48,9	46,5	51,2	132,2	139,0	152,5	145,7	44,9
278,6	52,0	53,5	56,4	149,0	157,1	129,6	121,5	46,9
285,4	54,8	58,2	60,9	166,2	174,4	119,2	111,0	48,0
296,3	60,7	68,3	69,7	202,3	206,4	94,0	89,9	53,6
303,6	64,0	72,2	72,5	219,0	220,0	86,6	83,4	54,1
390,5	96,2	97,7	98,6	381,0	385,0	9,5	5,5	61,9
400	100	100	100	400	400	0	0	—

Tabelle 3.
Dampfdrucke des Systems H₂O-CH₃COOH bei 80,09° C.
(Die gefundenen Werte nach M. S. WREWSKY, K. P. MIŠČENKO u. B. A. MUROMZEW.)

P_x gef. in mm	Mol-% Essigsäure				$p_{\text{Essigsäure}}$ in mm		p_{H_2O} in mm		Mol-% (CH ₃ COOH) ₂ gef. i. Dampf
	Flüss.		Dampf		gef.	ber.	gef.	ber.	
	gef.	ber.	gef.	ber.					
356,4	0	0	0	0	0	0	356,4	356,4	—
355,9	1,6	—	1,1	—	3,9	—	352,0	—	—
352,1	6,4	5,8	4,4	5,0	15,7	18,1	336,4	334,0	26,9
344,6	13,8	12,9	9,5	10,8	32,8	37,2	311,8	307,4	36,0
337,2	23,8	21,6	16,0	18,7	54,0	60,0	283,2	277,2	47,1
323,6	37,0	36,1	26,5	29,8	85,0	96,6	238,0	227,0	54,1
303,5	54,5	58,3	43,3	42,0	131,5	127,8	172,0	175,7	61,1
246,7	87,8	90,8	76,8	74,8	189,6	177,1	57,0	69,6	68,1
208,3	100	100	100	100	208,3	208,3	0	0	73,1

und die Konzentrationen in Molprozenten angegeben, und zwar bei sämtlichen Systemen sowohl in der Flüssigkeit wie auch im Dampf, entsprechend der chemischen Zusammensetzung, ohne Berücksichtigung von Assoziation o. dgl. m. Ebenso entsprechen auch die gefundenen Partialdampfdrucke in den Tabellen in allen Fällen der aus der Analyse erhaltenen Zusammensetzung des Dampfes.

Tabelle 4.

Dampfdrucke des Systems Aceton–Chloroform bei 55,1° C.
(Die gefundenen Werte nach E. BECKMANN u. O. FAUST.)

P_z gef. in mm	Mol-% Aceton				p_{Aceton} in mm		$p_{\text{Chloroform}}$ in mm	
	Flüss.		Dampf					
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
741,8	100	100	100	100	741,8	741,8	0	0
697,2	90	89,3	94,4	95,2	658,2	663,7	39,0	33,9
641,8	72,1	73,1	81,2	80,0	521,1	512,4	120,7	128,4
615,3	64,5	65,5	73,8	72,2	451,1	444,0	161,2	171,3
599,5	58,2	60,5	67,7	64,6	405,9	387,5	193,6	212,0
579,4	50,8	49,0	55,7	55,0	322,7	319,0	257,7	260,0
563,5	38,5	40,0	40,0	37,8	225,4	213,1	338,1	350,4
562,1	36,0	37,2	36,0	34,8	202,4	192,8	359,7	369,3
579,5	23,4	23,2	19,0	19,2	110,1	111,5	469,4	468,0
603,0	11,8	12,6	9,1	8,2	54,9	49,4	548,1	553,6
632,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	632,8	632,8

Tabelle 5.

Dampfdrucke des Systems Aceton–Chloroform bei 28,15° C.
(Die gefundenen Werte nach E. BECKMANN u. O. FAUST.)

P_z in mm	Mol-% Aceton				p_{Aceton} in mm		$p_{\text{Chloroform}}$ in mm	
	Flüss.		Dampf					
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
258,8	100	100	100	100	258,8	258,8	0	0
220,5	71,3	73	81,8	79,6	180,4	175,6	40,1	44,9
202,7	55,0	58,5	65,7	60,6	133,2	122,9	69,5	79,8
193,4	44,0	47,9	50,9	45,1	98,4	87,2	95,0	106,2
188,5	36,0	38,2	36,0	33,0	67,9	62,2	120,6	126,3
190,8	27,5	28,6	22,6	21,1	43,1	40,2	147,7	150,6
201,7	14,7	17,7	11,6	7,8	23,4	15,9	178,3	185,8
221,8	0,0	0,0	0	0	0	0	221,8	221,8

In sämtlichen Figuren sind die gemessenen Werte durch Punkte bzw. durch von einem Kreis umgebene Punkte dargestellt, während die berechneten Werte durch Kreuze wiedergegeben sind. Die Figg. 1—5 enthalten neben den drei Geraden, die der zugehörigen idealen Lösung entsprechen würden, die gefundenen Kurven des

Gesamtdampfdruckes P_x und der beiden Partialdampfdrucke p_a und p_b , sowie die gefundene Kurve der Zusammensetzung des Dampfes.

In Tabelle 1 sind die Werte des Systems N_2-O_2 bei $74,7^\circ$ abs.¹⁾ enthalten, denen Fig. 1 entspricht. Wie aus dieser Figur ersichtlich ist, weicht das System N_2-O_2 nur wenig von einer idealen Lösung ab. Die aus der Zusammensetzung der Flüssigkeit P_{N_2} , P_{O_2} und P_x nach Gleichung (5) und (4) berechneten Partialdampfdrucke bzw. Zusammensetzungen des Dampfes stimmen vollkommen mit den gemessenen überein.

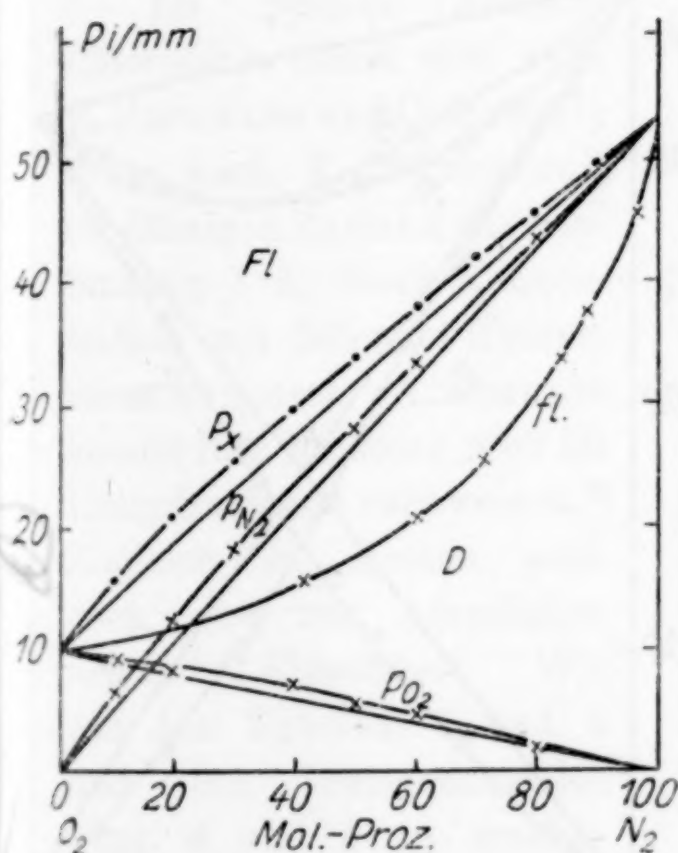


Fig. 1. $74,7^\circ$ abs.

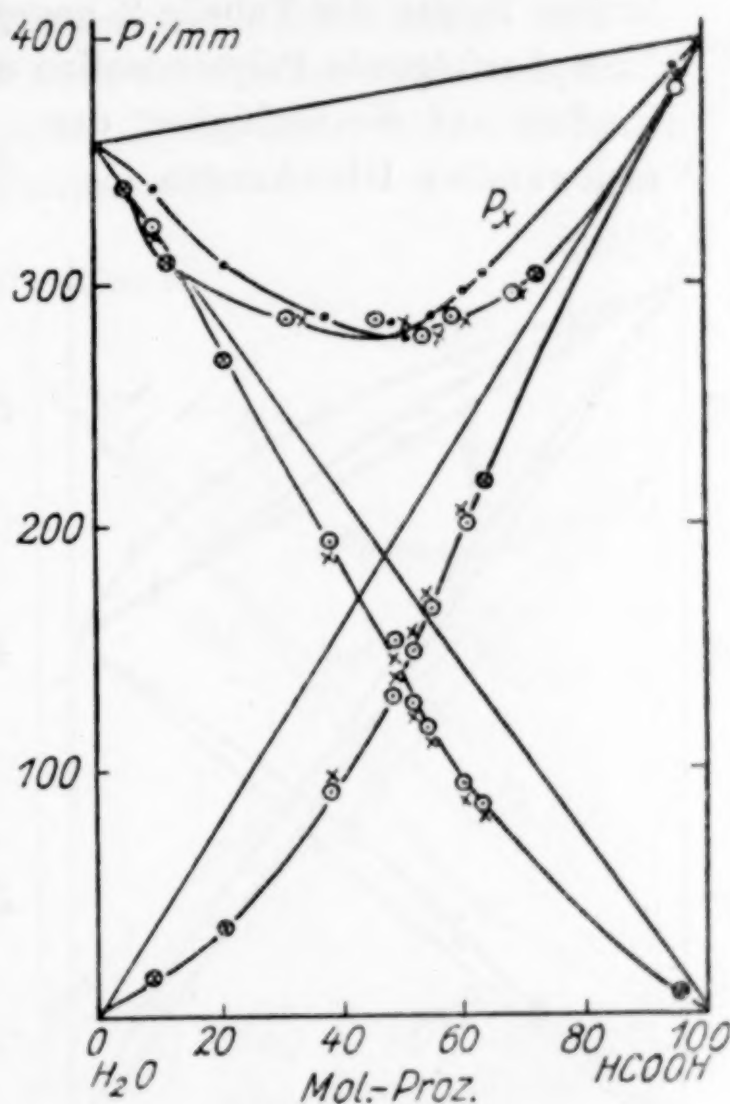


Fig. 2. 80° C. • und ◉ gef., × ber.

Tabelle 2 und Fig. 2 geben das Dampfdruckdiagramm des Systems Wasser-Ameisensäure bei 80° C wieder.²⁾ Wie aus der Figur ersichtlich ist, handelt es sich in diesem Fall um ein System, das in hohem Maße von einem idealen System abweicht. Das tiefe Minimum in der P_x -Kurve läßt auf erhöhte Affinität zwischen den beiden Komponenten im flüssigen Zustand schließen. Berücksichtigt man, daß die gefundenen P_x -Werte bzw. die der Zusammensetzung

¹⁾ Nach „Physikalisch-Chemische Tabellen“ von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL, 5. Aufl. Bd. II.

²⁾ Nach M. S. WREWSKY u. A. A. GLAGOLEWA, Z. phys. Chem. 133 (1928), 370.

des Dampfes sich nur recht mangelhaft zu einer gleichmäßigen Kurve vereinigen lassen, so sind die Abweichungen der berechneten Werte durchaus innerhalb der zu erwartenden Fehlergrenze. Dabei ist zu beachten, daß die Ameisensäure im Dampfzustande in erheblichem Maße aus $(\text{HCOOH})_2$ -Molekülen besteht. Die Konzentration solcher Doppelmoleküle im Dampf, bezogen auf die in ihm enthaltene Gesamtmenge HCOOH (ermittelt aus der Dampfdichte), ist in der letzten Spalte der Tabelle 2 angegeben. Wie man sieht, hat die im Dampf erfolgende Polymerisation der Ameisensäure keinen deutlichen Einfluß auf die Gültigkeit der angewandten Gleichungen.

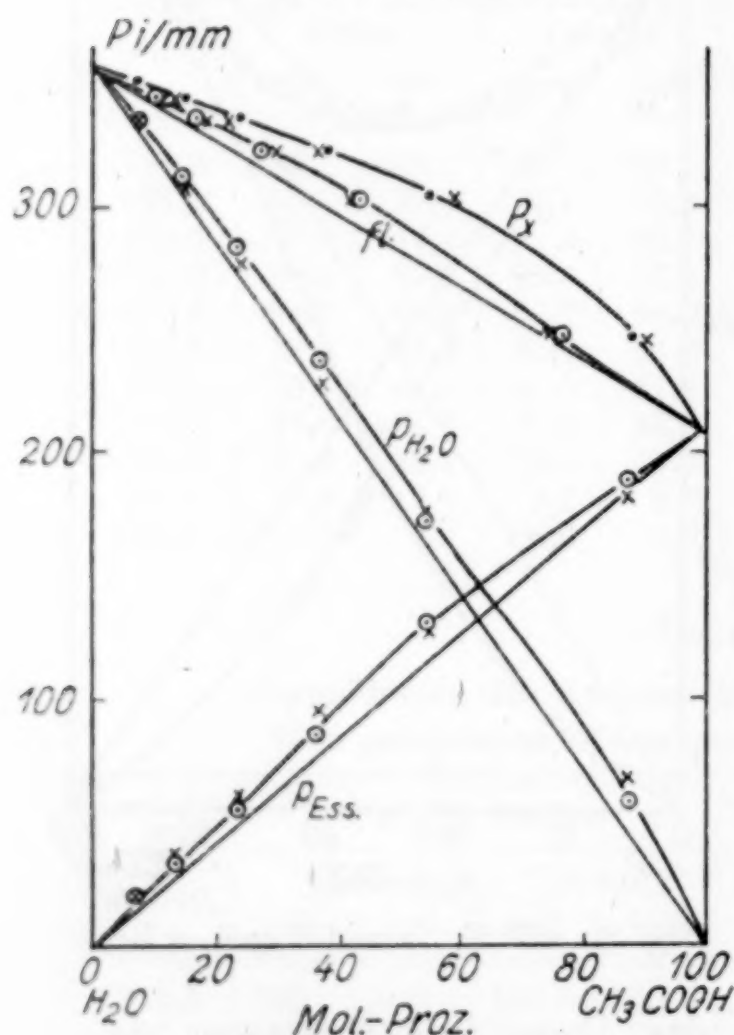


Fig. 3. 80,09° C. • und ○ gef., × ber.

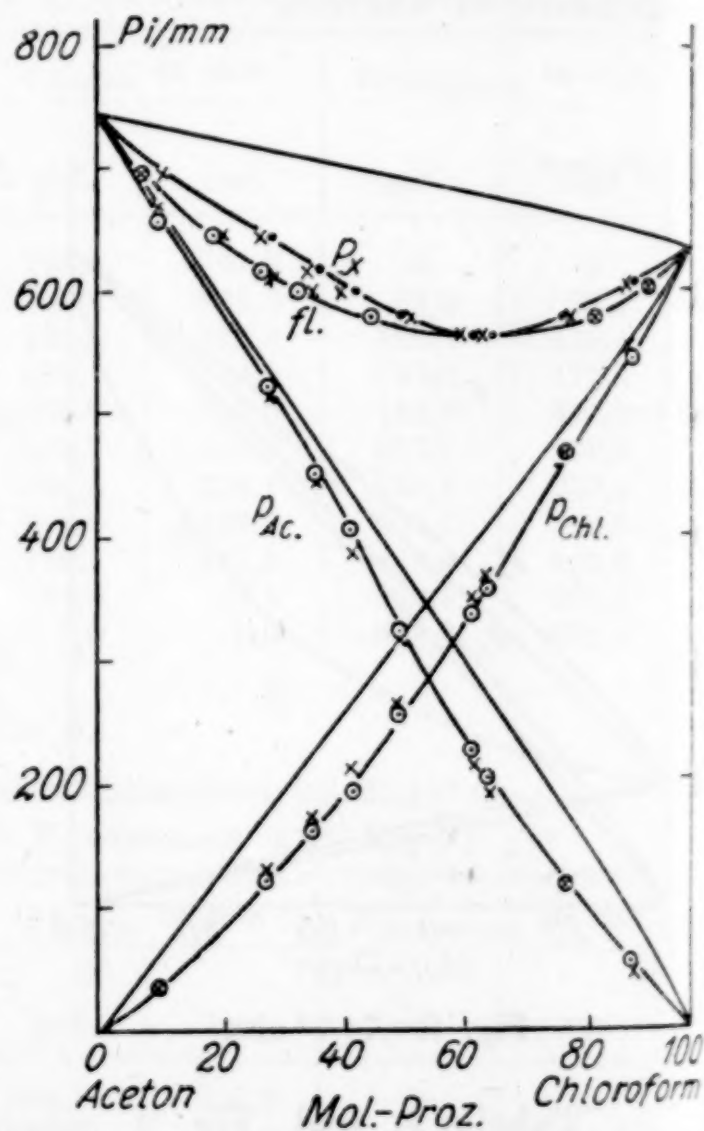


Fig. 4. 55,1° C. • und ○ gef., × ber.

Letzteres gilt ebenso auch für das System Wasser-Essigsäure¹⁾, dessen Werte (bei 80,09° C) in Tabelle 3 und Fig. 3 enthalten sind. Wie aus der letzten Spalte der Tabelle zu entnehmen ist, ist der Essigsäuredampf ebenfalls stark polymerisiert. Auch in diesem System ist eine deutliche Abweichung von den Geraden zu erkennen, und zwar hier im umgekehrten Sinn wie bei den Lösungen von

¹⁾ Nach M. S. WREWSKY, K. P. MIŠČENKO u. B. A. MUROMZEW, Z. phys. Chem. 133 (1928), 362.

Ameisensäure in Wasser. Auch in diesem Fall legen sich die berechneten Werte recht nahe an die gemessenen Kurven an. Die Abweichungen dürften wohl kaum die hier zu berücksichtigende Fehlergrenze der Beobachtungen überschreiten.

Die Tatsache, daß eine Polymerisation im Dampfzustand keinen merklichen Einfluß auf die berechneten Werte hat, beruht wohl darauf, daß auch die reine Komponente bei der betreffenden Temperatur im Dampf in einem bestimmten Grade assoziiert ist und vor allen Dingen in solchen Systemen auch im flüssigen Zustande schon teilweise assoziierte Moleküle vorliegen. Daher heben sich die Fehler bei der Berechnung mehr oder weniger auf.

Im System Aceton-Chloroform bildet sich nach E. BECKMANN und O. FAUST¹⁾, sowie nach F. DOLEZALEK²⁾ im flüssigen Zustand die Verbindung 1:1, deren Konzentration mit fallender Temperatur zunimmt. A. SCHULZE konnte ihre Existenz auch im Dampfzustand nachweisen.³⁾ Zugleich ist Aceton auch noch eine zur Assoziation neigende Flüssigkeit. Wie aus den Tabellen 4 und 5 und den entsprechenden Figg. 4 und 5 zu ersehen ist, macht sich bei 28,15° C die erhöhte Konzentration

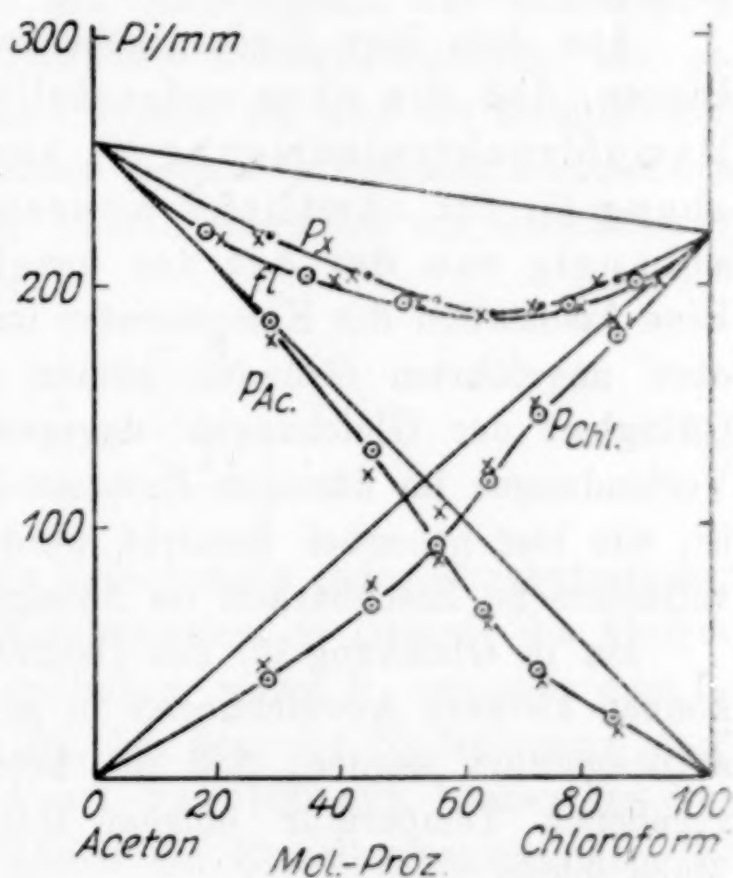


Fig. 5. 28,15° C. • und ⊙ gef., × ber.

der Verbindung 1:1 in der Flüssigkeit, wie zu erwarten war, recht deutlich bemerkbar, während die Abweichung bei 55,1° C infolge der stärkeren Dissoziation der Verbindung wesentlich geringer ist, so daß die berechneten Werte sich schon nahezu den gemessenen Kurven einfügen. Bemerkenswert ist, daß E. BECKMANN und O. FAUST, die es unternommen hatten, die Dampfdruckkurven nach der Theorie von DOLEZALEK unter Be-

¹⁾ E. BECKMANN u. O. FAUST, Z. phys. Chem. 89 (1914), 235.

²⁾ F. DOLEZALEK, Z. phys. Chem. 64 (1908), 727.

³⁾ A. SCHULZE, Verh. d. D. Phys. Ges. 15 (1913), 490.

rücksichtigung der Verbindungsbildung zu berechnen, zu Werten kamen, die bei $55,1^{\circ}\text{C}$ recht gut mit den gefundenen übereinstimmten, dagegen bei tieferen Temperaturen (auch bei $28,15^{\circ}\text{C}$) sehr beträchtliche Abweichungen gaben. Jedoch waren die Abweichungen der auf diese Weise berechneten Werte selbst bei $55,1^{\circ}\text{C}$ noch größer, als die der in Tabelle 4 angegebenen, nach der neuen Formel berechneten Werte. E. BECKMANN und O. FAUST führten die mit fallender Temperatur größer werdende Differenz zwischen den nach DOLEZALEK's Theorie berechneten und den gefundenen Werten auf die gleichfalls zunehmende Assoziation des Acetons zurück, die bei ihrer Berechnung nicht mitberücksichtigt wurde.

Aus dem hier wiedergegebenen Material ist deutlich zu erkennen, daß die oben aufgestellte Gleichung der relativen Dampfdruckerniedrigung (1) und die entsprechende Gleichung (5) für sämtliche Konzentrationen gelten und unabhängig von der Art der beteiligten Komponenten sind. Eine Assoziation der Komponenten im Dampfzustand hat aus den oben angeführten Gründen keinen deutlichen Einfluß auf die Gültigkeit der Gleichungen, dagegen macht sich die Bildung von Verbindungen im flüssigen Zustand durchaus bemerkbar. Dasselbe ist, wie hier nebenbei bemerkt werden soll, der Fall, wenn keine vollkommene Mischbarkeit im flüssigen Zustand vorhanden ist.

Da in Gleichung (5) das DALTON'sche Gesetz mitenthalten ist, können kleinere Abweichungen in gewissen Fällen eventuell darauf zurückgeführt werden, daß die betreffenden Dämpfe bei der gegebenen Temperatur obigem Gasgesetz nicht in genügendem Maße folgen.

B. Die Berechnung der Zusammensetzung des Dampfes in Siedediagrammen.

Die im vorhergegangenen Kapitel aufgestellten Gleichungen sollen nunmehr zur Berechnung der Zusammensetzung des Dampfes über einer siedenden Flüssigkeit benutzt werden. Ein Siedediagramm bei konstantem äußeren Druck kann man sich in unendlich viele isotherme Schnitte zerlegt denken. Wir haben dann bei einer bestimmten konstanten Temperatur eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $a + b$, einen mit ihr im Gleichgewicht befindlichen Dampf von der Zusammensetzung $a' + b'$ bei einem bestimmten äußeren Druck, der dem Gesamtdampfdruck P_z der Flüssigkeit beim Sieden entspricht. P_z ist uns somit durch den äußeren Druck gegeben;

aus der Zusammensetzung des Dampfes erhalten wir nach Gleichung (4)

$$P_x = p_a + p_b$$

die zugehörigen Partialdampfdrucke p_a und p_b . Sind die Dampfdruckkurven der beiden reinen Komponenten in Abhängigkeit von der Temperatur bekannt, so können wir ihnen die zur jeweiligen Temperatur des Siedebeginns gehörigen Dampfdrucke der reinen Komponenten P_a und P_b entnehmen. Wir haben dann alle in den Gleichungen (1) und (5) enthaltenen Größen und können daher diese Gleichungen auch auf solche Messungen anwenden.

Hier soll die Gleichung (5) in erster Linie zur Ermittlung der Zusammensetzung des Dampfes angewandt werden, unter der Voraussetzung, daß die Temperatur des Siedebeginns der betreffenden Flüssigkeitsmischung von bekannter Zusammensetzung bei gegebenem äußeren Druck bestimmt worden ist, und die Dampfdruckkurven der beteiligten Komponenten in dem in Betracht kommenden Temperaturgebiet bekannt sind. Hierzu schreiben wir Gleichung (5) zweckmäßig in folgender Weise:

$$\frac{b'}{a'} = \frac{b + a \left(\frac{P_x - P_a}{P_a} \right)}{a + b \left(\frac{P_x - P_b}{P_b} \right)} \tag{5a}$$

Hier bedeuten a' und b' die Molenbrüche (oder Konzentrationen in Molprozenten) der beiden Komponenten im Dampf; die übrigen Bezeichnungen sind dieselben geblieben, wobei P_x nunmehr dem jeweiligen äußeren Druck gleich ist, bei dem der Siedevorgang stattfindet. Da die Beziehung $a + b = 1$ (bzw. 100) gilt, können aus dem berechneten Quotienten b'/a' , gleich die Einzelkonzentrationen der Komponenten im Dampf ermittelt werden.

Tabelle 6.
Siedediagramm N_2 - O_2 bei 760 mm.
(Die gefundenen Werte nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, I. c.).

Temp. absol.	Mol - % O_2			P_{N_2} in mm	P_{O_2} in mm
	Flüss. gef.	Dampf		interpol.	interpol.
		gef., interpol.	ber.		
77,54	0	0	0	—	—
79,7	30	10	8,5	1010	217
81,8	50	22	18,8	1240	287
84,3	70	39	37,0	1590	400
86,3	80	54	52,7	1920	502
88,4	90	72	70,4	2300	625
90,96	100	100	100	2900	760

Tabelle 7.

Siedediagramm N_2 -Ar bei 1000 mm.
(Die gefundenen Werte nach G. HOLST u. L. HAMBURGER.)

Temp. absol.	Mol-% N_2			P_{Ar} in mm	P_{N_2} in mm
	Flüss. gef.	Dampf		interpol.	interpol.
		gef., interpol.	ber.		
89,93	0	0	0	—	—
87,98	10,0	25,5	26,1	820	2370
85,05	31,5	56,8	58,2	598	1700
81,95	65,3	84,0	84,6	400	1260
79,71	100	100	100	—	—

Tabelle 8.

Siedediagramm H_2O - CH_3OH bei 760 mm.
(Die gefundenen Werte nach G. BREDIG u. R. BAYER.)

Temp. in °C	Mol-% CH_3OH			P_{H_2O} in mm	P_{CH_3OH} in mm	c in mm
	Flüss. gef.	Dampf			interpol.	
		gef.	ber.			
64,7	100	100	100	—	760	—
68,0	77,0	89,6	92,0	214,2	870	0,626
71,3	59,4	81,8	84,5	247,1	1000	0,748
73,8	46,2	77,6	78,1	274,9	1100	1,008
76,2	35,1	73,4	71,8	303,9	1190	1,195
83,2	16,7	55,8	54,6	403,0	1500	1,40
88,9	9,2	43,5	39,4	504,2	1800	1,575
92,9	5,3	28,3	26,8	586,4	2080	1,612
100	0	0	0	760,0	2620	—

In den Tabellen 6, 7 und 8 sind die Werte folgender Siedediagramme zusammengestellt:

N_2 - O_2 bei 760 mm Hg¹⁾,
 N_2 -Ar „ 1000 mm Hg²⁾,
 H_2O - CH_3OH „ 760 mm Hg³⁾.

In Fig. 6 sind die drei Siedediagramme vereinigt, weshalb jedem System eine besondere Temperaturskala entspricht, die durch Beifügen der jeweiligen Siedetemperaturen der reinen Komponenten kenntlich gemacht ist. Die in diesen Tabellen 6, 7 und 8 angeführten Dampfdrucke der reinen Komponenten sind durch graphische Interpolation der in den „Physikalisch-Chemischen Tabellen“ von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL (5. Aufl.) angegebenen Werten

¹⁾ „Physikalisch-Chemische Tabellen“, I. c.

²⁾ G. HOLST u. L. HAMBURGER, Z. phys. Chem. 91 (1916), 513.

³⁾ G. BREDIG u. R. BAYER, Z. phys. Chem. 130 (1927), 1.

erhalten worden. Wie man aus Fig. 6 erkennen kann, lassen sich nach Gleichung (5a) die Kurven der Zusammensetzung des Dampfes mit guter Annäherung berechnen. Die vorhandenen geringen Differenzen zwischen den gefundenen und den berechneten Werten sind zum größten Teil hervorgerufen durch nicht genügende Genauigkeit der nach der oben erwähnten Methode ermittelten Dampfdrucke der reinen Komponenten, die der Berechnung zugrunde gelegt wurden.

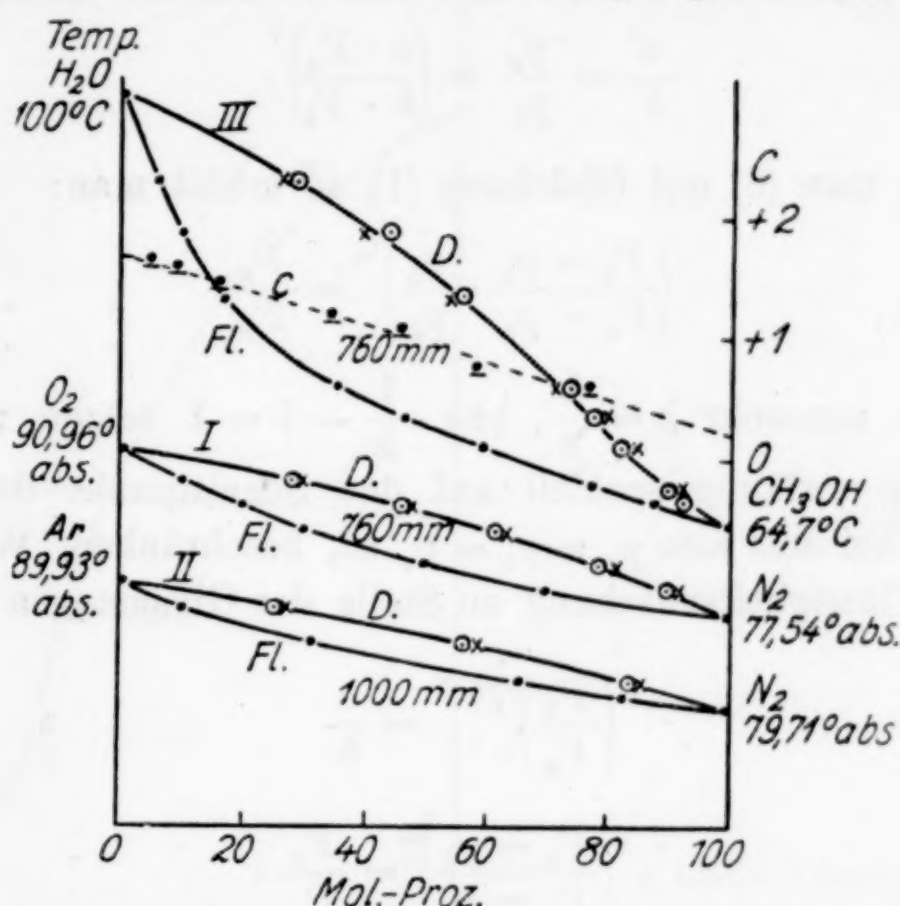


Fig. 6. • und ○ gef. x ber.

Man kann natürlich auch umgekehrt aus der bekannten Zusammensetzung des Dampfes nach Gleichung (1) die Zusammensetzung der dazugehörigen Flüssigkeit berechnen, doch dürfte dieser Fall in der Praxis wohl seltener vorkommen, als der soeben besprochene.

Ferner ist es prinzipiell möglich für das Temperaturintervall des betreffenden Siedediagramms aus der Zusammensetzung der Flüssigkeit und der des Dampfes bei gegebenem äußeren Druck, wenn der Dampfdruck der einen Komponente bei der betreffenden Siedetemperatur bekannt ist, den Dampfdruck der anderen Komponente im reinen Zustand zu berechnen. Die angeführte Umformung der Gleichung (6) zeigt diese Möglichkeit ohne weiteres:

$$P_b = \frac{P_x}{\frac{a'}{b'} \left(1 + \frac{a}{b} \cdot \frac{P_x - P_a}{P_a} \right) - \frac{a}{b} + 1}.$$

C. Die Gleichgewichtskonstante und ihre Abhängigkeit von der Konzentration.

Betrachtet man die Dampfdrucke eines idealen Systems, so läßt sich neben der allgemeinen Beziehung (1):

$$\frac{P_b - p_b}{P_b} : \frac{P_a - p_a}{P_a} = a : b$$

auf rein geometrische Weise noch folgende Gleichung aufstellen:

$$\frac{a'}{b'} = \frac{p_a}{p_b} = \left(\frac{a \cdot P_a}{b \cdot P_b} \right)^1. \quad (6)$$

Kombiniert man (6) mit Gleichung (1), so erhält man:

$$\left(\frac{P_b - p_b}{P_a - p_a} \cdot \frac{p_b}{p_a} \right)^{1/2} = \frac{P_b}{P_a}. \quad (7)$$

Wir wollen nunmehr $k = \frac{1}{2}$, bzw. $\frac{1}{k} - 1 = 1$ setzen und unsere Betrachtung vorläufig speziell auf den Schnittpunkt der p_a - und p_b -Kurven, bei dem also $p_a = p_b = p_e$ ist, beschränken. Wir erhalten für diese Flüssigkeitsmischung an Stelle der Gleichungen (6) und (7):

$$\left(\frac{P_b}{P_a} \right)^{\frac{1}{k} - 1} = \frac{a}{b} \quad (8)$$

und

$$\left(\frac{P_b - p_e}{P_a - p_e} \right)^k = \frac{P_b}{P_a}. \quad (9)$$

Die Gleichungen (8) und (9) haben, wie zu erwarten war, dieselbe Gestalt, wie die entsprechenden vom Verfasser schon früher¹⁾ für die Lage des Eutektikums in binären Systemen aufgefundenen Gleichungen:

$$\left(\frac{T_b}{T_a} \right)^{\frac{1}{k'} - 1} = \frac{a}{b} \quad \text{und} \quad \left(\frac{T_b - T_e}{T_a - T_e} \right)^{k'} = \frac{T_b}{T_a}.$$

Die Bezeichnungen sind hier dieselben wie bei (2).

Aus Zweckmäßigkeitsgründen wollen wir im folgenden statt k den Wert von $\frac{1}{k} - 1 = c$ betrachten und daher Gleichung (6) in folgender, für alle Konzentrationen gültigen Weise schreiben:

$$\frac{a'}{b'} = \frac{p_a}{p_b} = \frac{a}{b} \left(\frac{P_a}{P_b} \right)^c. \quad (10)$$

¹⁾ E. KORDES, l. c.

Im Schnittpunkt der Partialdampfdruckkurve wird das Glied $\frac{a'}{b'}$ bzw. $\frac{p_a}{p_b} = 1$, und Gleichung (10) geht in (8) über.

In sämtlichen idealen Systemen hat die Konstante c bei allen Konzentrationen entsprechend der geometrischen Ableitung den Wert 1. Bei nichtidealen Lösungen ändert sich dagegen c mit der Konzentration.

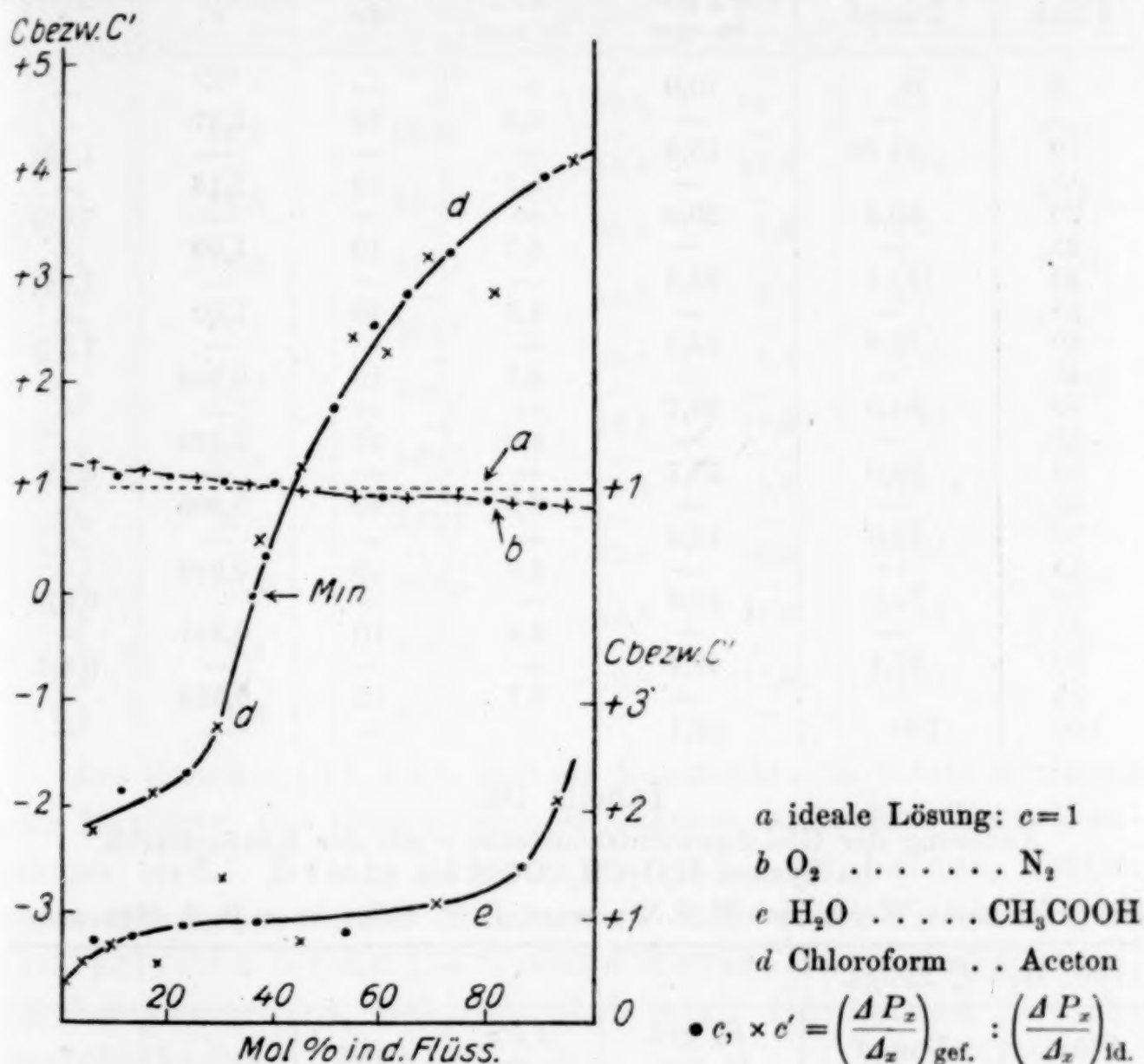


Fig. 7.

Für die Systeme $\text{N}_2\text{-O}_2$, $\text{H}_2\text{O-CH}_3\text{COOH}$ und Aceton-Chloroform ist die Konstante c nach Gleichung (10), indem sie zu

$$c = \frac{\lg \frac{a'}{b'} - \lg \frac{a}{b}}{\lg \frac{p_b}{p_a}} \quad (11)$$

umgeformt wurde, für die verschiedenen Konzentrationen berechnet worden. Die auf diese Weise erhaltenen Werte sind in den Tabellen 9, 10 und 11 in der letzten Spalte zusammengestellt und in Fig. 7 in Abhängigkeit von der Konzentration der Flüssigkeit dargestellt. Die Kurven in Fig. 7 stellen mithin Isothermen von c dar.

Tabelle 9.

Änderung der Gleichgewichtskonstante c mit der Konzentration im System
 N_2-O_2 bei $74,7^\circ$ abs.

(Die gefundenen Werte nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, l. c.)

Gef. Mol-% N_2						
Flüss.	Dampf	P_z gef. in mm	ΔP_z in mm	Δx	c'	c
0	0	10,0	—	—	—	—
5	—	—	5,5	10	1,27	—
10	41,26	15,5	—	—	—	1,105
15	—	—	5,1	10	1,18	—
20	60,2	20,6	—	—	—	1,079
25	—	—	4,7	10	1,09	—
30	71,1	25,3	—	—	—	1,047
35	—	—	4,3	10	1,00	—
40	78,8	29,6	—	—	—	1,029
45	—	—	4,1	10	0,952	—
50	84,0	33,7	—	—	—	—
55	—	—	4,0	10	0,929	—
60	88,0	37,7	—	—	—	0,95
65	—	—	3,9	10	0,905	—
70	93,0	41,6	—	—	—	—
75	—	—	4,0	10	0,929	—
80	94,5	45,6	—	—	—	0,874
85	—	—	3,8	10	0,881	—
90	97,4	49,4	—	—	—	0,851
95	—	—	3,7	10	0,859	—
100	100	53,1	—	—	—	—

Tabelle 10.

Änderung der Gleichgewichtskonstante c mit der Konzentration
im System H_2O-CH_3COOH bei $80,09^\circ$ C.

Die gefundenen Werte nach M. S. WREWSKY, K. P. MIŠČENKE u. B. A. MUROMZEW.)

Gef. Mol-% Essigs.						
Flüss.	Dampf	P_z gef. in mm	ΔP_z in mm	Δx	c'	c
0	0	356,4	—	—	—	—
0,8	—	—	0,5	1,6	0,21	—
1,6	1,1	355,9	—	—	—	—
4,0	—	—	3,8	4,8	0,535	—
6,4	4,4	352,1	—	—	—	0,738
9,83	—	—	7,5	7,46	0,678	—
13,86	9,5	344,6	—	—	—	0,799
18,83	—	—	7,4	9,94	0,502	—
23,8	16	337,2	—	—	—	0,935
30,4	—	—	13,6	6,6	1,39	—
37,0	26,45	323,6	—	—	—	0,914
45,75	—	—	20,1	17,5	0,776	—
54,5	43,3	303,5	—	—	—	0,833
71,15	—	—	56,8	33,3	1,15	—
87,8	76,8	246,7	—	—	—	1,446
83,9	—	—	38,4	12,2	2,13	—
100	100	208,3	—	—	—	—

Tabelle 11.
Änderung der Gleichgewichtskonstante c mit der Konzentration im System
Aceton-Chloroform bei 55,1° C.
(Die gefundenen Werte nach E. BECKMANN und O. FAUST.)

Gef. Mol-% Aceton						
Flüss.	Dampf	P_x gef. in mm	ΔP_x in mm	Δx	c'	c
100	100	741,8	—	—	—	—
95	—	—	44,6	10	4,1	—
90	94,4	697,2	—	—	—	3,99
81	—	—	55,4	17,9	2,84	—
72,1	81,2	641,8	—	—	—	3,24
68,3	—	—	26,5	7,6	3,2	—
64,5	73,8	615,3	—	—	—	2,87
61,2	—	—	15,8	6,3	2,3	—
58,2	67,7	599,5	—	—	—	2,59
54	—	—	20,1	7,4	2,49	—
50,8	55,7	579,4	—	—	—	1,778
45	—	—	16,1	12,3	1,20	—
38,5	40,0	563,5	—	—	—	0,394
37,2	—	—	1,4	2,5	0,518	—
36,0	36,0	562,1	—	—	—	0,0
29,7	—	—	-17,4	12,6	-1,265	—
23,4	19,0	579,5	—	—	—	-1,695
17,5	—	—	-23,5	11,6	-1,86	—
11,8	9,1	603,0	—	—	—	-1,84
6,0	—	—	-29,8	11,8	-2,31	—
0,0	0,0	632,8	—	—	—	—

Aus Gleichung 11 folgt, daß die Konstante c in einem Minimum oder Maximum der Gesamtdampfdruckkurve stets den Wert 0 annehmen muß. Durch Berechnung von c zu beiden Seiten eines Minimums oder Maximums läßt sich mithin durch Interpolation leicht die genaue Konzentration ermitteln, bei der $c = 0$ wird, bei der sich also die beiden Gleichgewichtskurven berühren.

Aus Fig. 7 ist zu entnehmen, daß c im System N_2-O_2 , wie zu erwarten war, bei allen Konzentrationen nur unbedeutend von dem Werte 1 abweicht. Im System H_2O-CH_3COOH liegt die P_x -Kurve oberhalb der verbindenden Geraden, ohne jedoch ein Maximum zu erreichen (vgl. Fig. 3). Die c -Werte sind daher dauernd positiv. Im System Aceton-Chloroform steigt c mit zunehmendem Acetongehalt von negativen zu positiven Werten, wobei die Konstante bei der Konzentration des Minimums (36,0 Mol-%) den Nullwert passiert.

Da die Gleichgewichtskonstante c in irgendeinem Zusammenhang mit den in der Lösung wirkenden Kräften, die eine Abweichung des Gesamtdampfdrucks von dem aus dem Mischungsgesetz folgenden hervorrufen, stehen muß, wurde der Versuch unternommen, den Wert

der Konstante c aus dem Verlauf der P_x -Kurve zu ermitteln. Es ergab sich hierbei, daß der Wert von c sich für die verschiedenen Konzentrationen gut wiedergeben läßt durch das Verhältnis des Differentialquotienten $\left(\frac{dP_x}{dx}\right)_{\text{gef.}}$ in dem betreffenden System zu dem entsprechenden Differentialquotienten $\left(\frac{dP_x}{dx}\right)_{\text{id.}}$, wie er im Fall einer idealen Lösung sein müßte. Wir können daher schreiben:

$$c = \frac{\lg \frac{a'}{b'} - \lg \frac{a}{b}}{\lg \frac{P_b}{P_a}} \sim \left(\frac{dP_x}{dx}\right)_{\text{gef.}} : \left(\frac{dP_x}{dx}\right)_{\text{id.}}$$

Da $\left(\frac{dP_x}{dx}\right)$ in idealen Systemen unabhängig von der Konzentration und stets gleich $\frac{P_a - P_b}{a + b}$ ist, erhalten wir:

$$c \sim \left(\frac{dP_x}{dx}\right)_{\text{gef.}} : \frac{P_a - P_b}{a + b}. \quad (12)$$

Bedeutet x den Molenbruch von a , so ist $a + b = 1$; gibt man dagegen die Konzentration in Molprozenten an, so ist $a + b = 100$.

In den Tabellen 9, 10 und 11 ist neben c auch stets der nach dieser Beziehung (12) ermittelte Wert der Konstante angegeben (mit c' bezeichnet). Die Berechnung von c' konnte nur angenähert durchgeführt werden, da hierzu an Stelle der Differentialquotienten die Differenzenquotienten benutzt wurden, entsprechend:

$$c' = \left(\frac{\Delta P_x}{\Delta x}\right)_{\text{gef.}} : \frac{P_a - P_b}{100}.$$

Zugleich muß hierbei berücksichtigt werden, daß ein geringer Fehler in der Bestimmung des Gesamtdampfdruckes P_x eine deutliche Abweichung von c' in den beiden benachbarten Konzentrationsbereichen hervorruft. Wie aus Fig. 7 zu ersehen ist, ist die Abhängigkeit der Konstanten c und c' von der Konzentration in allen drei Systemen praktisch vollkommen die gleiche. Hieraus folgt, daß die Näherungsbeziehung (12) in genügendem Maße den Tatsachen entspricht.

Im Grenzfall, wenn das betreffende System die Eigenschaften einer idealen Mischung annimmt, erhalten wir für alle Konzentrationen:

$$c'_{\text{ideal}} = \left(\frac{dP_x}{dx}\right)_{\text{id.}} : \left(\frac{dP_x}{dx}\right)_{\text{id.}} = 1.$$

Die Näherungsbeziehung (12) genügt also auch dieser Bedingung.

Die Kurve der Konzentrationsabhängigkeit von c zeigt uns mithin, in welchem Maße das betreffende System von einem idealen abweicht.

Für das Siedediagramm $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$ ist für die verschiedenen Konzentrationen an Hand der Gleichung (11) die Gleichgewichtskonstante c berechnet und in Tabelle 8 in der letzten Spalte wiedergegeben worden. Die auf diese Weise erhaltene Isobare der c -Werte dieses Systems ist in Fig. 6 in gestrichelter Form dargestellt. Wie man erkennt, ändert sich c in diesem Siedediagramm (bei konstantem äußeren Druck) nahezu linear mit der Konzentration der Flüssigkeit, von etwa $+0,2$ für reinen Methylalkohol bis etwa $+1,7$ für reines Wasser (extrapolierte Werte).

D. Die Konzentration gleicher Partialdampfdrucke und ihre Abhängigkeit von Temperatur und äußerem Druck.

Im Schnittpunkt beider Partialdampfdruckkurven enthält der Dampf von jeder Komponente gleichviel Moleküle. Ist die Kurve des Gesamtdampfdruckes P_x in Abhängigkeit von der Konzentration der Flüssigkeit bekannt, so läßt sich die Lage des Schnittpunktes der Partialdampfdruckkurven nach Gleichung (5) berechnen. Es bestehen hier jedoch noch weitere einfache Zusammenhänge, die kurz besprochen werden sollen.

Für die eutektischen Gleichungen ist in einer früheren Mitteilung des Verfassers¹⁾ an Hand des Systems $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}-\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wahrscheinlich gemacht worden, daß die eutektische Gleichgewichtskonstante k' unabhängig vom äußeren Druck ist. Das gleiche dürfte vermutlich auch für den Schnittpunkt der Partialdampfdruckkurven hinsichtlich der oben besprochenen Gleichgewichtskonstante k bzw. c zutreffen, die entsprechend höchstwahrscheinlich unabhängig von der Temperatur sein wird.

Für ideale Lösungen folgt diese Unabhängigkeit der Konstante c von der Temperatur schon aus der Ableitung, da sie stets den Wert 1 hat. Als Beispiel einer nichtidealen Lösung soll hier das System $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$ angeführt werden, dessen Partialdampfdrucke G. BREDIG und R. BAYER²⁾ bei verschiedenen Temperaturen gemessen haben (Tabelle 12). Die Dampfdrucke des reinen Wassers wurden den „Physikalisch-chemischen Tabellen“ von LANDOLT-BÖRNSTEIN V. Aufl.

¹⁾ E. KORDES, Z. anorg. u. allg. Chem. 169 (1928), 246.

²⁾ G. BREDIG und R. BAYER, l. c.

entnommen; die in der letzten Spalte angeführten c -Werte wurden mittels der oben angeführten Gleichung (9):

$$\left(\frac{P_b - p_e}{P_a - p_e}\right)^k = \frac{P_b}{P_a}, \quad \text{wo } p_e = p_a = p_b \quad \text{und} \quad k = \frac{1}{c + 1}$$

berechnet. Da die Werte für die Konzentration der betreffenden Flüssigkeit und für p_e nur graphisch der in der Originalarbeit enthaltenen Figur entnommen werden konnten, stellen die in Tab. 12

Tabelle 12.

Berechnung der Konstante c für die Konzentration $p_a = p_b$ im System
Wasser-Methylalkohol bei verschiedenen Temperaturen.
(Die gefundenen Werte nach G. BREDIG und R. BAYER.)

Temp. in ° C	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ in mm	$P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ in mm	$p_b = p_a$ in mm gef.	Mol-% CH_3OH in Flüss.		$c_{p_b=p_a}$
				gef.	ber.	
40	55,3	259,8	49,8	11,2	11,0	1,35
50	92,5	404,6	81,9	13,2	12,6	1,32
86	—	—	380	13,5	—	1,48
120	1489,2	4740	1304	14,1	14,7	1,50
180	7521	20060	6320	18,8	18,9	1,48

i. M. 1,42

angegebenen Zahlen für c nur Näherungswerte dar. Für 86° C (bei 760 mm) konnte c_{p_e} aus Figur 6 erhalten werden. Die vorletzte Spalte gibt die Konzentration der Flüssigkeit an, wie sie zufolge Gleichung (1) berechnet wird. Aus der Übereinstimmung mit den der Figur graphisch entnommenen Konzentrationen darf man schließen, daß die auf diese Weise erhaltenen c_{p_e} -Werte nur unwesentlich von den wahren Werten abweichen. Wie man aus Tabelle 12 erkennen kann, ist die Konstanz von c_{p_e} innerhalb der zu erwartenden Fehlergrenze erfüllt, obgleich die dazugehörigen Siedetemperaturen sich von +40° bis +180° C ändern. Diese Konstanz tritt noch deutlicher hervor, wenn man auf das oben besprochene Siedediagramm dieser beiden Komponenten bei 760 mm (vgl. Fig. 6) zurückgreift und die dort zugleich dargestellte Abhängigkeit von c von der Konzentration der Flüssigkeit zum Vergleich heranzieht. Die allgemeine Gleichgewichtskonstante c ändert sich dort von +0,2 bis +1,7.

Es sei zugleich an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß sich die Isothermen des Systems $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$ G. BREDIG und R. BAYER¹⁾

¹⁾ G. BREDIG und R. BAYER, l. c.

zufolge nach der von LEWIS und MURPHREE angegebenen Näherungslösung der DUHEM-MARGULES'schen Gleichung

$$\frac{d \ln p}{d \ln x} = \frac{d \ln p}{d \ln (1-x)}$$

nur im Intervall von 20—100 Mol-% CH_3OH berechnen ließen, während die hier mitgeteilten neuen Gleichungen von dieser Beschränkung nicht betroffen werden.

Die Bedeutung der Tatsache, daß die Gleichgewichtskonstante c_{p_e} vermutlich unabhängig von der Temperatur ist, soll nunmehr an einigen wichtigen Beispielen besprochen werden.

Hat man z. B. bei irgend einer beliebigen Temperatur den Schnittpunkt der beiden Partialdampfdruckkurven ermittelt, so kann man ihn auch für jede andere Temperatur berechnen, falls die Dampfdruckkurven der reinen Komponenten in Abhängigkeit von der Temperatur bekannt sind. Damit wäre für die Dampfdruckdiagramme eines Systems bei neuen Temperaturen die Möglichkeit gegeben, die Konzentration der Flüssigkeit, die sich mit einem Dampf von der Zusammensetzung 1:1 im Gleichgewicht befindet, und deren Gesamtdampfdruck P_x im voraus zu berechnen.

Wichtiger ist die Anwendung der Gleichungen (9) und (10) auf Siedediagramme. Ist bei einem bestimmten äußeren Druck die Konzentration der Flüssigkeit ermittelt, die sich mit einem Dampf von je 50 Mol-% der beiden Komponenten im Gleichgewicht befindet, so kann man mit Hilfe der dazugehörigen Konstante c_{p_e} auch für einen beliebigen anderen äußeren Druck die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit berechnen. Voraussetzung ist hierbei allerdings, daß, wie vorhin betont wurde, die P, T -Kurven der reinen Komponenten bekannt sind. Ebenso läßt sich für diesen Fall auch umgekehrt, da $p_e = \frac{1}{2} P_x$ ist, derjenige äußere Druck berechnen, bei dem eine Flüssigkeitsmischung von irgendeiner bestimmten Konzentration beim Sieden einen Dampf von der Zusammensetzung 1:1 übergehen läßt.

Durch obige Ausführungen sind die früher vom Verfasser aufgestellten eutektischen Gleichungen in engsten Zusammenhang mit den Dampfdrucken gebracht worden. Die hier gefundenen Gesetze der konzentrierten Lösungen geben daher die Möglichkeit, genau wie bei den für verdünnte Lösungen gültigen Gasgesetzen sowohl die relative Gefrierpunktserniedrigung, wie auch die relative Dampfdruckerniedrigung von einem gemeinsamen Standpunkt zu

behandeln. Aus dem oben schon erwähnten Grunde lassen sich die hier gefundenen Gesetze für die Erstarrungsvorgänge im stabilen Zustand nur auf den eutektischen Punkt anwenden.

Im speziellen Fall, daß für alle Konzentrationen die Konstante c gleich 1 wird, gehen obige Beziehungen in das **RAOULT'sche** Gesetz über.

Möglicherweise werden die hier aufgestellten Gesetze ein Mittel in die Hand geben, Molekulargewichtsbestimmungen im flüssigen Zustand in konzentrierten Lösungen auszuführen.

Es sei darauf hingewiesen, daß sich die eutektischen Gleichungen wie auch die Gleichungen (1) und (5) in derselben Weise auch für Mehrstoffsysteme ableiten lassen.

In einer weiteren Mitteilung wird gezeigt werden, daß sich die hier gefundenen Beziehungen nach entsprechender Umformung auch auf die Schmelzgleichgewichte in Systemen mit kontinuierlichen Mischkristallen übertragen lassen.

Zusammenfassung.

Es wird eine Beziehung für die relative Dampfdruckerniedrigung in konzentrierten Lösungen zweier flüchtiger Stoffe aufgestellt, und deren allgemeine Gültigkeit an einer Reihe von nicht-idealen Flüssigkeitsgemischen gezeigt.

Eine Anwendung dieser Beziehung auf Siedediagramme gibt die Möglichkeit, zu der Zusammensetzung der Flüssigkeit diejenige des Dampfes zu berechnen, wenn die Dampfdrucke der reinen Komponenten bei der betreffenden Temperatur bekannt sind.

Die für die Dampfdruckerniedrigung gefundenen Gleichungen sind in der Gestalt identisch mit den früher vom Verfasser für die Lage des eutektischen Punktes aufgestellten Gleichungen.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. März 1929.

Aufnahme von Siedediagrammen binärer hochsiedender Flüssigkeitsgemische.

Von E. KORDES und F. RAAZ.

Mit 6 Figuren im Text.

Durch die Untersuchungen von O. RUFF und Mitarbeitern¹⁾ war eine Methode gefunden worden, Dampfdrucke bzw. Siedepunkte hochsiedender reiner Stoffe zu messen. Das Prinzip seiner Arbeitsmethode beruhte darauf, daß in einem geschlossenen elektrischen Ofen, der mit einem indifferenten Gase von bestimmtem Druck gefüllt war, die zu dem jeweiligen äußeren Druck gehörige Siedetemperatur des betreffenden Stoffes bestimmt wurde. Die zu untersuchende Substanz befand sich in einem kleinen Tiegel, der an einer Spiralfeder aufgehängt war. Der Ofen wurde mit konstanter Erhitzungsgeschwindigkeit auf höhere Temperaturen gebracht. Sowie der Dampfdruck merklich wurde, begann sich das Tiegelchen infolge Gewichtsabnahme immer schneller zu heben, bis der Dampfdruck der Substanz dem äußeren Gasdruck gleich geworden war. Bei weiterer Temperatursteigerung erfolgte nunmehr die Gewichtsabnahme proportional der Temperatur (bzw. der Zeit). Erst mit der Verdampfung des letzten Restes der Substanz hörte das weitere Steigen des Tiegels auf. Bei reinen Stoffen erfolgt demnach das Steigen des mit einer verdampfenden Substanz versetzten Tiegels in Abhängigkeit von der Zeit entsprechend Kurve *a* in Fig. 2.

Wir stellten uns das Ziel, die von O. RUFF angegebene Methode nunmehr zur Bestimmung von Siedediagrammen binärer Mischungen auszuarbeiten. Es war von vornherein zu erwarten, daß hier die Verdampfungskurve in der Regel nicht die oben wiedergegebene Gestalt haben würde. Es kam daher vor allen Dingen darauf an, die hier auftretende Kurvenform kennen zu lernen und

¹⁾ O. RUFF u. B. BERGDAHL, Z. anorg. u. allg. Chem. 106 (1919), 76; O. RUFF u. S. MUGDAN, l. c. 117 (1921), 147; O. RUFF u. P. SCHMIDT, l. c. 117 (1921), 191; O. RUFF, G. SCHMIDT u. S. MUGDAN, l. c. 123 (1922), 83; O. RUFF u. M. KONSCHAK, Z. Elektrochem. 32 (1926), 515.

einen Weg zu finden, mit ihrer Hilfe auf die Temperatur des Siedepunktes schließen zu können.

Da es uns auf die Siedetemperaturen bei gewöhnlichem Atmosphärendruck ankam, konnten wir auf den von O. RUFF benutzten

kostspieligen Vakuumofen verzichten und uns mit dem gewöhnlichen Kohlekurzschlußofen nach

G. TAMMANN begnügen. Die benutzte Apparatur entspricht im wesentlichen derjenigen von O. RUFF und ist in Fig. 1A schematisch wiedergegeben.

Das Kohlerohr *a* des Ofens wird durch zwei Messingkonusse *b* und *b'* gehalten. Auf den oberen Konus *b* ist ein Messingaufsatz *c* als Träger des langen Glasrohres aufgeschraubt, wobei bei *d* ein Asbeststring zum Abdichten zwischengelegt wird. Der Messingaufsatz *c* ist hohl und wird mit Wasser gekühlt. Das Glasrohr ist mit Picein aufge kittet und hat am oberen Ende einen ebenfalls mit Picein befestigten Messingaufsatz *e*, der aus vier Teilen besteht. Der obere Teil 2

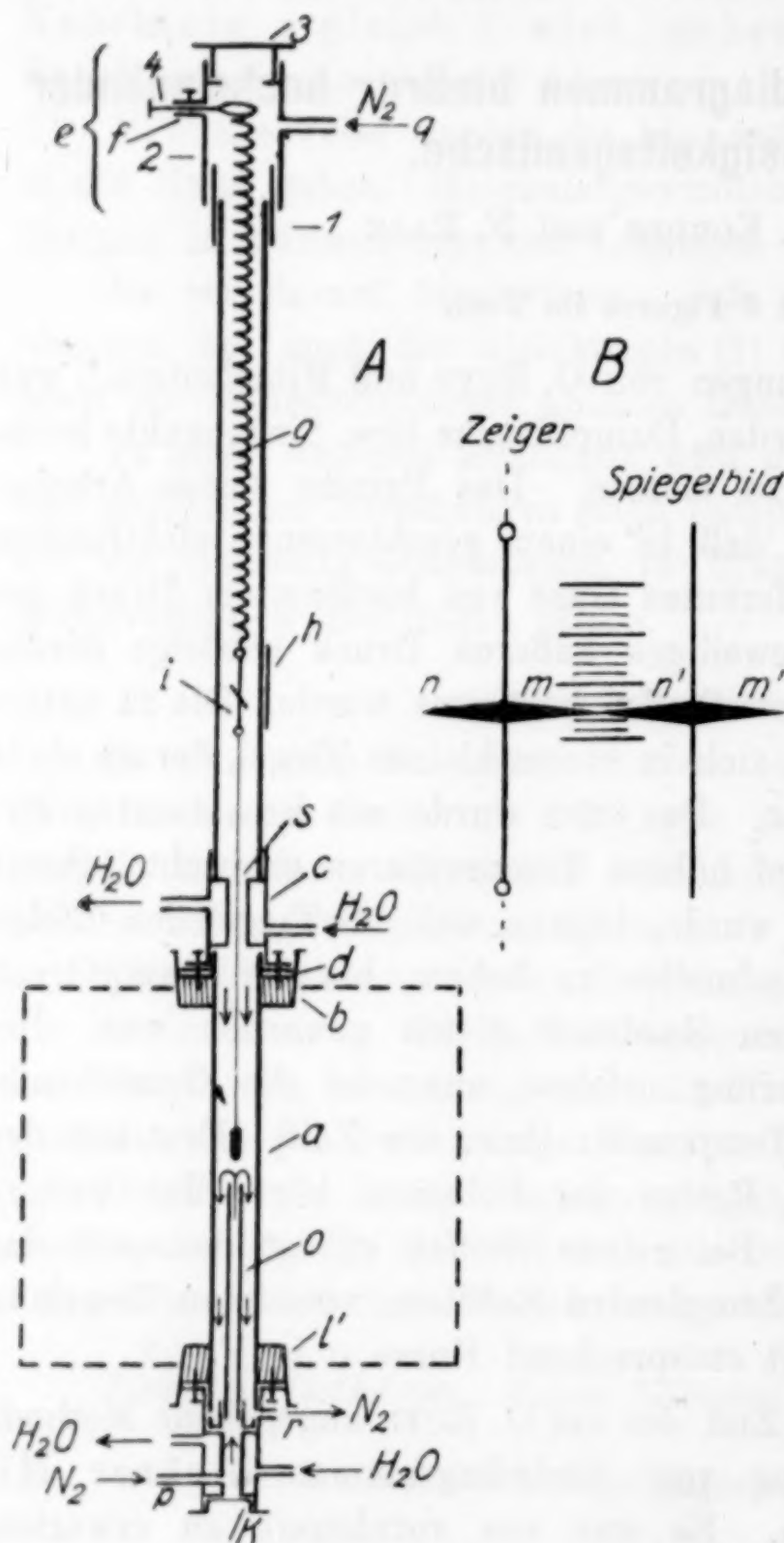


Fig. 1.

schraubt und oben mit dem Deckel 3 (mit Gummidichtung) verschlossen. Bei *f* wird ein kleiner Halter drehbar aber eng schließend durchgeführt, der am inneren Ende in einen Ring ausläuft, an dem die Spirale *g* befestigt wird. An dieser ist der kleine Tiegel mit einem dünnen Draht aufgehängt. Bei *h* ist an der äußeren Seite des Glasrohres eine kleine Spiegelskala von 5 cm Länge

mit 1 mm-Teilung befestigt. Die Ablesung erfolgt mit Hilfe des Zeigers *i*, der in Fig. 1B genauer zu sehen ist. Der Doppelzeiger spiegelt sich in der dahinter liegenden Skala, und die Ablesung erfolgt derart, daß man das Zeigerende *m* mit dem Spiegelbild *n'* des Zeigerendes *n* auf gleiche Höhe bringt. Diese Art der Ablesung hat den Vorteil, daß das Spiegelbild in keiner Weise vom Zeiger verdeckt wird, was die Ablesung sehr erleichtert.

Solange das Sieden bei nicht allzu hoher Temperatur erfolgt, wird vom unteren Ende des Ofens ein Thermoelement im Schutzrohr, durch Zentrierscheiben in der Mitte des Ofenrohres gehalten, eingeführt. Bei hohen Temperaturen, wenn die Temperaturmessung mit dem optischen Pyrometer erfolgen muß, wird am unteren Konus *b'* ebenfalls ein wassergekühlter Messingaufsatz befestigt, auf den bei *k* ein Glasfenster in Fassung aufgeschraubt wird. An der Innenseite ist eine Messingfassung *l* aufgesetzt, die ein zentrisch eingeführtes enges Kohlerohr *o* stützt. Durch *p* wird nun ein schwacher Stickstoffstrom eingeführt, der beim Austritt aus dem Kohlerohr *o* auf den sich von oben nach unten bewegendem Stickstoffstrom, der oben bei *q* eintritt, stößt und unten bei *r* den Ofen verläßt. Der im engen Kohlerohr *o* von unten nach oben strömende N_2 verhindert, daß zwischen dem Tiegel und dem optischen Pyrometer störende Dämpfe treten, die eine Temperaturmessung unmöglich machen würden. Wenn die Temperatur mit dem Thermoelement gemessen wird, genügt der von oben nach unten strömende Stickstoff allein, der zugleich verhindert, daß sich die entwickelten Dämpfe an kälteren Partien des Aufhängedrahtes kondensieren.

Eine Blende *s* erleichtert das Zentrieren des Tiegels im Ofen, das durch Verschieben des am oberen Aufsatz *e* vorhandenen Halters 4 und eine Drehung des oberen Aufsatzes um Teil 1 ermöglicht wird.

Das Siedediagramm des Systems Hg-Cd.

Zur Ausarbeitung der Methode wurde das System Hg-Cd gewählt, weil die Siedepunkte dieser beiden Metalle in einem Temperaturgebiet liegen, das in experimenteller Hinsicht keinerlei Schwierigkeiten bereitet, und das Schmelzdiagramm eine kontinuierliche Mischkristallreihe mit nur geringer Mischungslücke zeigt. Im Verlauf der Untersuchung ergab sich jedoch, daß die nach der Spiral-methode aufgenommenen Verdampfungskurven gerade bei diesem System zum Teil besonders schwer auszuwerten sind.

Die Substanz, die vorher einmal geschmolzen war, befand sich in einem kleinen Tiegel aus Kieselglas. Nach dessen Zentrierung wurde das Thermoelement (Ni—Cr), das unter anderem mit Hilfe des Siedepunktes von Quecksilber (357°C^1) geeicht worden war, in einem geschlossenen Schutzrohr bis unmittelbar unter den Tiegel eingeführt. Die Einwage betrug jeweils etwa 0,2 g und entsprach einem Ausschlag des Zeigers von etwa 4,5 cm. Der Tiegel hatte sich bis zum Erreichen des Siedepunktes erst etwa 5—10 mm vom Thermoelement entfernt.

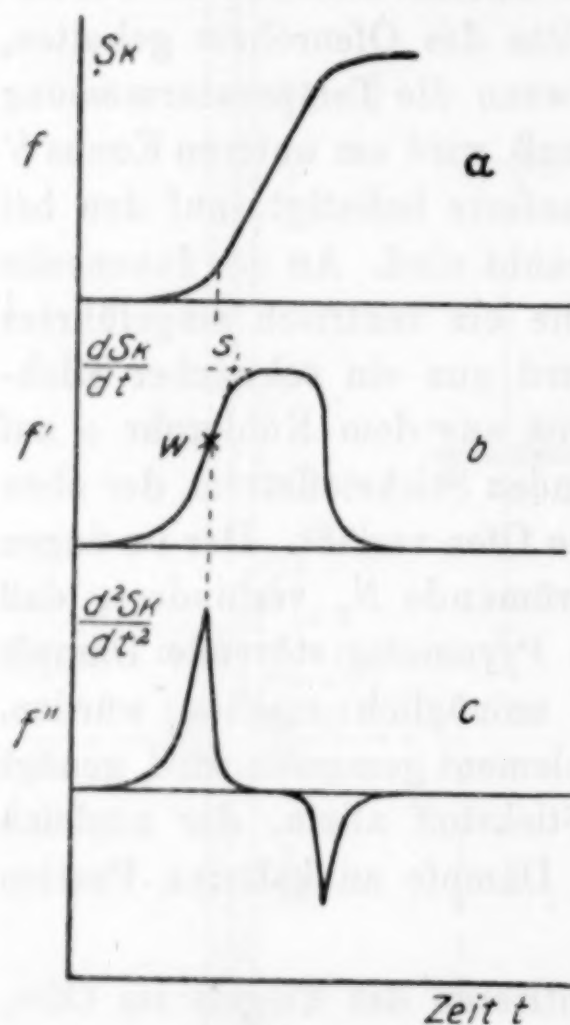


Fig. 2.

Trägt man die Skalenteile in Abhängigkeit von der Zeit graphisch auf, so erhält man die in Fig. 2 dargestellte Kurve a. Trägt man nun anstatt der Skalenteile die Zunahme derselben pro Zeitabstand, also $\Delta S_K / \Delta t$, in Abhängigkeit von der Zeit auf, so erhält man eine Kurve entsprechend Fig. 2b. Nimmt man von dieser Zunahme der Skalenteile wiederum die Differenzen in Abhängigkeit von der Zeit (entsprechend einer zweiten Ableitung $\Delta^2 S_K / \Delta t^2$), so ergibt sich Fig. 2c. Für das gerade Stück der Kurve a erhalten wir bei der 1. Ableitung $f'(S_K)$ in Fig. 2b

Nach O. RUFF und M. KONSCHAK²⁾ entspricht derjenige Punkt der Verdampfungskurve, bei dem gerade das untere Ende des nahezu linearen Stückes erreicht wird, dem Siedebeginn. Die zu derselben Zeit im Ofen herrschende Temperatur ist die zugehörige Siedetemperatur. Da der geradlinige Teil der Kurve asymptotisch erreicht wird, ist der Augenblick des Siedebeginns bei der einfachen graphischen Auswertung vielfach nur angenähert und nur recht schwer zu ermitteln.

Um diesen Punkt möglichst leicht und genau zu bestimmen, wählten wir einen anderen Weg. Die Messung der Temperatur und der Lage des Zeigers erfolgte gleichzeitig in gleichmäßigen Zeitabständen.

¹⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen, V. Aufl., Bd. I, S. 324.

²⁾ O. RUFF u. M. KONSCHAK, l. c.

ein horizontales Stück. Man würde hier den Siedebeginn durch geradlinige Verlängerung vom Wendepunkt w bis zum Schnittpunkt s mit der Verlängerung der Horizontalen erhalten können. Die Fig. 2c gibt uns mit Hilfe der 2. Ableitung die genaue Lage des Wendepunktes in Fig. 2b, da Kurve c an dieser Stelle ein spitzes Maximum hat. Die Höhe dieses Maximums gibt uns zugleich die Neigung der Tangente zu Kurve b im Wendepunkt w , also die Richtung der geradlinigen Verlängerung. Durch Benutzung der ersten und zweiten Differenzen der gemessenen Skalenwerte läßt sich der Siedepunkt mit weit größerer Genauigkeit ermitteln, als allein durch eine graphische Auswertung der Kurve b . Wiederholte, sorgfältige Messungen an reinem Hg haben (bei unserer Apparatur) ergeben, daß man dem wahren Siedepunkt am nächsten kam, wenn man nicht den Schnittpunkt s , sondern die Lage des ersten Maximums bei der zweiten Ableitung bzw. des Wendepunktes w bei b benutzte. Der Unterschied zwischen der Temperatur zur Zeit des Wendepunktes w und des Schnittpunktes s ist jedoch meist so gering, daß er sich nur bei sehr gleichmäßig verlaufenden Messungen, also bei einer sehr geringen Streuung der Werte deutlich erkennen läßt.

Die Benutzung der Differenzen läßt zugleich sehr deutlich die Werte hervortreten, die fehlerhaft sind, so daß man die Zuverlässigkeit der einzelnen gemessenen Daten besser abwägen kann.

Von unseren Messungen wurden schließlich nur diejenigen Siedepunkte verwertet, zur Zeit deren Messung der äußere Atmosphärendruck angenähert 760 mm betrug.

Für reines Hg wurde nach der Spiralmethode als Mittelwert aus drei Bestimmungen der Siedepunkt zu $359 \pm 5^\circ \text{C}$ (statt 357°C) bestimmt, und der von reinem Cd (pro Analyse) als Mittel aus fünf Bestimmungen zu $764 \pm 2^\circ \text{C}$. Thermisch wurde er von uns mit demselben Thermoelement (Eichpunkt u. a.: Siedetemperatur von Hg = 357°C) ebenfalls zu 764°C gefunden. Dieser Wert steht in recht guter Übereinstimmung mit dem von BRAUNE 1920 ($767,3^\circ$) und von MILLAR 1925 (766°) gefundenen Siedepunkt von Cd, während der von O. RUFF und BERGDAHL 1919 nach der Spiralmethode gemessene Wert für Cd höher liegt (782°).¹⁾

Die Mischungen von Hg und Cd ergaben Verdampfungskurven, die von derjenigen reiner Stoffe erheblich abwichen. Erhitzte man

¹⁾ LANDOLT-BORNSTBIN, l. c. I. Bd. u. I. Erg.-Bd.

Hg mit einem kleinen Zusatz von Cd, so verlief die Verdampfungskurve zuerst ganz normal, um kurz vor dem Ende der Verdampfung eine vorübergehende kleine Verzögerung aufzuweisen. Je mehr Cd die Mischung enthielt (Einwage stets etwa 0,2 g), um so länger wurde diese Verzögerung, und um so früher setzte sie nach Beginn der Verdampfung ein. In Fig. 3 ist die Gestalt dieser Verdampfungskurven für verschiedene Konzentrationen von Cd schematisch dargestellt.

Um diese Kurvenform zu deuten, wurde von diesem System unter ähnlichen äußeren Bedingungen nach der thermischen Methode die Kurve des Siedebeginns der Mischungen aufgenommen.

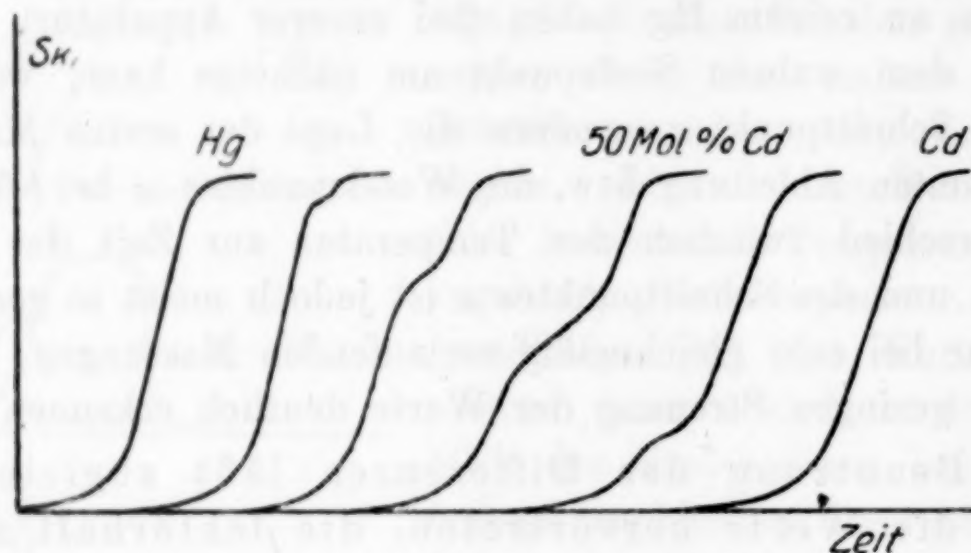


Fig. 3.

Hierzu wurde durch einen senkrecht gestellten elektrischen Röhrenofen ein Verbrennungsrohr durchgeführt. Im Innern befand sich in der Mitte des Ofens das Tiegelchen. Dieses Tiegelchen stützte sich mit seinem Boden auf ein im Inneren des unteren Teils des Verbrennungsrohres befindliches engeres, ebenfalls schwer schmelzbares Glasrohr. Das untere Ende des Verbrennungsrohres mündete in eine Saugflasche ein, um den Rest der Metaldämpfe aufzufangen. Ein durch ein dünn ausgezogenes, schwer schmelzbares Glasrohr geschütztes Thermoelement ragte gerade in die Metallschmelze hinein. Zugleich wurde das Glasrohr von oben nach unten von Wasserstoff durchströmt, das an Stelle von N_2 gewählt wurde, weil hier das im Kohleofen vorhandene CO zur Verhinderung einer Reaktion von N_2 mit Cd-Dampf fehlte. Der durchströmende H_2 verhinderte zugleich ein Niederschlagen der kondensierten Metaldämpfe auf das Thermoelementschutzrohr.

Die auf diese Weise erhaltenen Erhitzungskurven zeigten dieselben Verzögerungen nach erfolgtem Siedebeginn. Einige Ver-

suche an Wasser-Äthylalkohol und Wasser-Glyzerinmischungen ergaben, daß bei solchen Systemen, bei denen der Unterschied der Dampfdrucke der beiden reinen Komponenten bzw. deren Partialdampfdrucke über den Mischungen in dem Siedeintervall beträchtlich ist, unter den bei der Spiralmethode erforderlichen äußeren Bedingungen stets eine gleichzeitig verlaufende teilweise Fraktionierung des Siedegemisches erfolgt.

Daher konnte man auch beobachten, daß selbst sehr Hg-reiche Mischungen schon nach geringer Erhöhung der Siedetemperatur des Gemenges einen Rückstand von nahezu reinem Cd hinterließen, so daß das Sieden vorübergehend aufhören mußte, um erst bei weit höherer Temperatur von neuem einzusetzen. Ebenso bestand der kondensierte Dampf, den man noch aus relativ Cd-reichen Mischungen zu Anfang des Siedens erhielt, aus nahezu reinem Hg.

Tabelle 1.
System Hg-Cd bei 760 mm.

Cd in der Flüssigkeit		Siedebeginn bei °C	
Gew.-%	Mol.-%	Thermisch	Spiralmethode
0	0	357	359 ± 5
10,0	16,7	361	365
13,2	21,4	—	368
15,7	25,0	370	—
21,9	33,5	—	390
35,6	49,7	—	408
52,8	66,7	—	446
62,7	75,0	481	—
66,4	77,9	—	485 < t < 515
73,4	83,1	—	530 < t < 550
83,5	90,0	615	—
100	100	764	764 ± 2

Eine kritische Auswertung der nach der Spiralmethode erhaltenen Kurven ergab die in Tabelle 1 angegebenen Temperaturen des Siedebeginns. Zugleich enthält Tabelle 1 auch die thermisch gemessenen Werte. Diejenigen Konzentrationen, bei denen die Verzögerung in den Verdampfungskurven beträchtlich war und zugleich früh einsetzte, ließen nur eine angenäherte Bestimmung des Siedebeginns nach der Spiralmethode zu. Bei diesen Konzentrationen sind in der Tabelle 1 die zugehörigen ermittelten Minimal- und Maximalwerte angegeben und in Fig. 4 entsprechend statt mit einem Punkt durch einen vertikalen Strich eingetragen. Die Kreuze entsprechen den thermisch ermittelten Temperaturen des Siedebeginns. Die Werte lassen sich recht gut zu einer Kurve vereinigen, die den Siedebeginn der Hg-Cd-Mischungen angibt.

Da man nach der Spiralmethode nur den Beginn des Siedens einer Mischung feststellen kann, nicht aber zugleich auch die Zusammensetzung des mit der jeweiligen Flüssigkeit im Gleichgewicht befindlichen Dampfes, wurde die Dampfkurve aus der ermittelten Flüssigkeitskurve und den bekannten Dampfdrucken der beiden reinen Metalle¹⁾ nach der in der vorhergegangenen Mitteilung des einen von uns angegebenen Formel berechnet. In unserem Fall nimmt diese Formel folgende Gestalt an:

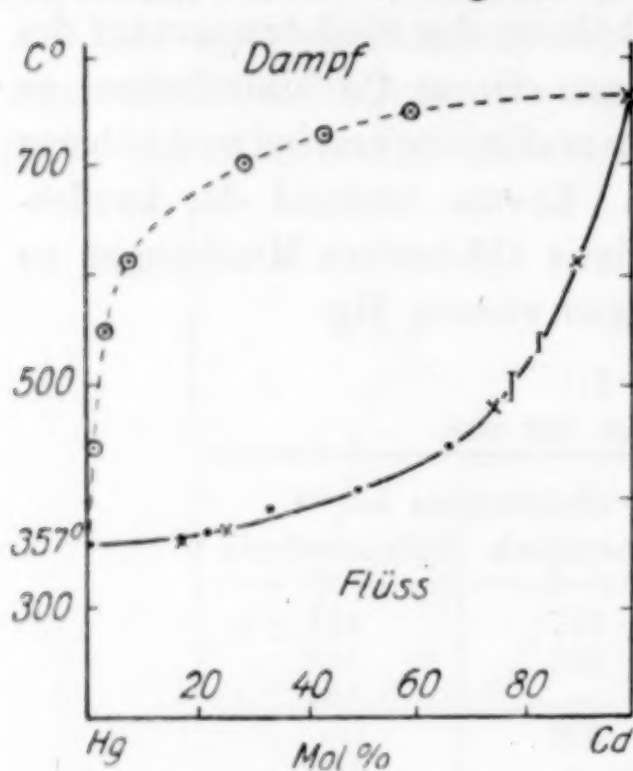


Fig. 4.

$$\frac{b'}{a'} = \frac{b + a \left(\frac{1}{P_{\text{Hg}}} - 1 \right)}{a + b \left(\frac{1}{P_{\text{Cd}}} - 1 \right)}$$

Hier bedeuten P_{Hg} und P_{Cd} die Dampfdrucke der reinen Komponenten bei der jeweiligen Temperatur des Siedebeginns in Atmosphären, wodurch der dazugehörige Dampfdruck der Flüssigkeitsmischung $P_z (= 1 \text{ Atm.})$ gleich 1 wird; a und b sind die Konzentrationen in Molprozenten von Hg bzw. Cd

in der Flüssigkeit und a' und b' die entsprechenden Konzentrationen im Dampf. Tabelle 2 enthält die für sechs Temperaturen berechnete Zusammensetzung des Dampfes, wobei die Zusammensetzung der Flüssigkeit bei den Temperaturen: 550°, 700°, 725° und 750° der Figur 4 graphisch entnommen wurde. Die berechnete Dampfkurve ist in Fig. 4 gestrichelt mit eingezeichnet.

Tabelle 2.

Berechnung der Dampfkurve im System Hg-Cd.

°C	P_{Hg} in Atm.	P_{Cd} in Atm.	Mol.-% in Flüss. gef.		Mol.-% in Dampf ber.	
			Hg	Cd	Hg	Cd
446	5	0,0092	33,3	66,7	99,5	0,5
550	14	0,04	16	84	96,7	3,3
615	25	0,0974	10	90	92,3	7,7
700	45,5	0,302	4,5	95,5	71,1	28,9
725	54	0,435	2	98	57,5	42,5
750	62	0,600	0,8	99,2	41	59

¹⁾ Erhalten durch Interpolation der bei LANDOLT-BÖRNSTEIN, I. c. Bd. II u. I. Erg.-Bd. angegebenen Werte.

Das auf diese Weise ermittelte vollständige Siedediagramm des Systems Hg–Cd kann nunmehr ohne weiteres die oben angeführten Beobachtungen bei der Destillation dieser Gemische verständlich werden. Infolge der großen Unterschiede der Dampfdrucke von Hg und Cd innerhalb des hier in Betracht kommenden Temperaturintervalls entweicht auch noch aus sehr Cd-reichen Mischungen zuerst nahezu reines Hg. Umgekehrt hinterbleibt aus Hg-reichen Gemengen nach kurzem Sieden eine Hg-arme Legierung.

Bei flüssigen Gemischen, deren Komponenten sehr ungleiche Dampfdrucke im Siedeintervall haben, treten somit bei der Bestimmung des Siedebeginns nach der Spiralmethode bei gewissen Konzentrationen Verzögerungen in den Verdampfungskurven auf, die die Auswertung der Kurven erschweren und die Genauigkeit der so ermittelten Siedetemperaturen herabsetzen. Trotzdem wird aber die durch alle gemessenen Siedetemperaturen gezogene Flüssigkeitskurve in der Regel ein Resultat ergeben, das nicht zu sehr von den wahren Temperaturen des Siedebeginns abweichen wird.

Das Siedediagramm KCl–NaCl.

Nachdem nunmehr die Spiralmethode an einem relativ niedrig siedenden System ausgearbeitet, sowie durch thermische Messungen geprüft worden war, und man zugleich die hier auftretenden Komplikationen kennengelernt hatte, wurde nunmehr das höher siedende System KCl–NaCl gewählt. Die Wahl fiel auf dieses System erstens, weil diese Stoffe in Kohletiegeln destilliert werden können, und zweitens, weil die Lage der Siedetemperaturen der beiden Komponenten geeignet erschien, die Temperaturmessungen sowohl mit dem Thermoelement, wie auch mit dem optischen Pyrometer durchzuführen. Ferner durfte erwartet werden, daß die ähnlichen Dampfdrucke von KCl und NaCl die Auswertung der Verdampfungskurven erleichtern würden.

Die Siedegefäße wurden aus dochtfreier Bogenlampenkohle ausgedreht und mit einem kleinen Wolframbügel an dem ebenfalls aus Wolfram bestehenden Aufhängedraht befestigt. Platindraht wurde an den Berührungsstellen mit dem Kohletiegel in kurzer Zeit zerstört. Der Kohletiegel entsprach

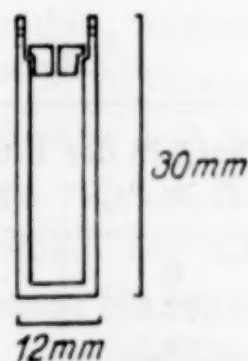


Fig. 5.

in seiner Gestalt der Fig. 5. Sein Leergewicht betrug 3 g. Im Gegensatz zu den Erfahrungen von O. RUFF und F. MUGDAN mit Kohletiegeln bei Halogeniden erwiesen sich unsere Tiegel ohne

jede besondere Vorbehandlung als genügend dicht. Das System KCl–NaCl wurde zuerst entsprechend dem von Hg und Cd mit Hilfe eines geschützten Thermoelements (hier Pt–PtRh) aufgenommen. Die bisherigen Angaben über die Siedepunkte von NaCl sind: 1439°C (v. WARTENBERG) und 1442° bzw. 1450°C (O. RUFF: Spiralmethode) und für KCl 1417°C (v. WARTENBERG) und 1415°C (O. RUFF: Spiralmethode).¹⁾ Wir fanden für NaCl nach der Spiralmethode folgende Werte: 1430° , 1432° , 1430° und 1428°C , im Mittel also 1430°C , und für KCl: 1410° , 1410° und 1412°C , im Mittel 1411°C .

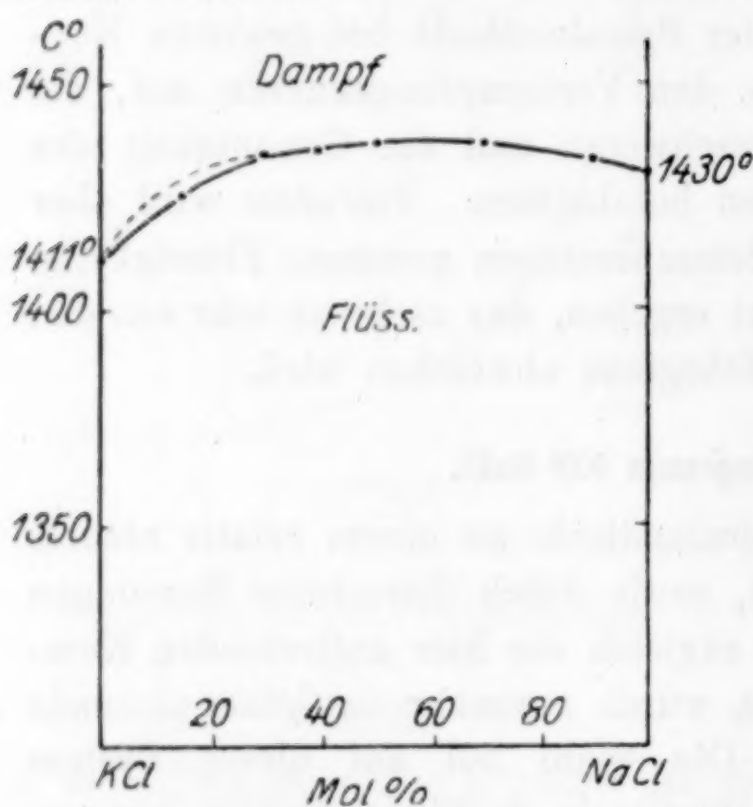


Fig. 6.

Wie zu erwarten war, verhielten sich die Mischungen infolge der ähnlichen Dampfdrucke beider Komponenten hinsichtlich der Gestalt der Verdampfungskurven wie reine Stoffe. Die Auswertung der gemessenen Kurven bereitete daher keine weiteren Schwierigkeiten. Die Messungen selbst dürfen jedoch infolge der wesentlich höheren Temperaturen nicht dieselbe Genauigkeit für sich in Anspruch nehmen wie beim System Hg–Cd. Da die

ganzen Messungen im Tammannofen unter nur angenähertem Atmosphärendruck vorgenommen wurden, muß man wohl für diese Messungen eine Fehlergröße von etwa $\pm 5^{\circ}$ annehmen.

Tabelle 3.

System KCl–NaCl bei 760 mm nach der Spiralmethode.

NaCl in der Flüssigkeit		Siedebeginn in $^{\circ}\text{C}$	NaCl in der Flüssigkeit		Siedebeginn in $^{\circ}\text{C}$
Gew.-%	Mol.-%		Gew.-%	Mol.-%	
0	0	1411	44,0	50	1437
12,1	15	1425	64,7	70	1437
28,2	30	1435	87,6	90	1433
34,4	40	1435	100	100	1430

Die nach der Spiralmethode mit Thermoelementen gemessenen Temperaturen des Siedebeginns im System KCl–NaCl sind in

¹⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, I. c., Bd. I, 349.

Tabelle 3 zusammengestellt und in Fig. 6 wiedergegeben. Man erkennt, daß die Siedekurve dieses Systems einen gänzlich anderen Verlauf hat, als in dem zuvor behandelten System Hg–Cd. Die Flüssigkeitskurve zeigt ein ganz schwach angedeutetes Maximum.

Aus der Form der einzelnen Verdampfungskurven und der erhaltenen Flüssigkeitskurve, sowie der ähnlichen Dampfdrucke der reinen Salze war schon zu entnehmen, daß die Kurve der Zusammensetzung des Dampfes in diesem System sehr nahe bei derjenigen der Flüssigkeit liegen müsse.

Über die Dampfdrucke der beiden reinen Salze liegen in diesem Temperaturgebiet Messungen von zwei Autoren vor. Die Werte differieren untereinander erheblich und lassen sich, wenn man die Temperatur des Siedepunktes bei 760 mm zum Vergleich heranzieht, auch mit unseren Messungen, wie oben gezeigt wurde, nicht vollkommen zur Deckung bringen. Bei dem äußerst kleinen, hier in Betracht kommenden Temperaturintervall, wodurch sich die Einflüsse der Meßfehler besonders stark bemerkbar machen, läßt sich die Dampfkurve in diesem System nur auf der KCl-reichen Seite angenähert berechnen, weil hier die Flüssigkeitskurve etwas steiler verläuft. Auf der NaCl-reichen Seite dürften die beiden Kurven nahezu zusammenfallen. Wegen der relativ großen Ungenauigkeit der berechneten Werte für die Zusammensetzung des Dampfes verzichten wir bei diesem System auf Zahlenangaben und deuten in Fig. 5 die Lage der Dampfkurve auf der KCl-reichen Seite nur angenähert durch die gestrichelte Kurve an.

Hierauf wurde dieselbe Apparatur mit dem in Fig. 1 angegebenen unteren Messingaufsatz versehen und die Temperatur nunmehr mit einem Glühfadenpyrometer nach HOLBORN-KURLBAUM und Glasprisma gemessen. Beide waren zuvor geeicht worden. Die Regulierung der von oben und von unten eintretenden, einander entgegengesetzt gerichteten N_2 -Ströme ließ sich gut durchführen, so daß der Raum unterhalb des Tiegels klar blieb, und ohne daß Salznebel in das Glasrohr strömten. Drei Messungen an reinem NaCl ergaben mit der optischen Temperaturbestimmung, wobei der matte Boden des Kohletiegels direkt anvisiert wurde, für dessen Siedepunkt 1435° , 1435° und 1432° C. Die Messung ließ sich also mit dieser relativ einfachen Anordnung ohne Schwierigkeiten durchführen. Da die Mischungen von KCl und NaCl sich praktisch wie reine Stoffe verhielten, wurde von einer weiteren Bestimmung von deren Siedepunkten mit dem optischen Pyrometer Abstand genommen.

Es sei nebenbei bemerkt, daß einige Versuche, diese Chloride in einem Wolframtiegel zu verdampfen, nicht zum Ziele führten. So ergab z. B. NaCl im Wolframtiegel eine beschleunigte Gewichtsabnahme stets schon zwischen 1220° und 1250° C. Es muß sich hier irgendeine Reaktion zwischen der Tiegelwand und NaCl abspielen, die zu einer frühzeitigen Verflüchtigung der Substanz führt.

Die von O. RUFF und Mitarbeitern vorgeschlagene, zur Bestimmung von Dampfdrucken bzw. Siedepunkten reiner Stoffe benutzte Spiralmethode läßt sich auch mit Erfolg auf die Bestimmung von Siedediagrammen hochsiedender binärer Systeme übertragen. Bei optischer Temperaturmessung läßt sich die Methode, soweit geeignetes Tiegelmaterial und entsprechende indifferente Gasatmosphären zur Verfügung stehen, auch auf extrem hochsiedende Flüssigkeitsmischungen anwenden.

Zusammenfassung.

Es wird die von O. RUFF seinerzeit zur Messung von Dampfdrucken bzw. Siedepunkten vorgeschlagene Spiralmethode auf binäre hochsiedende Systeme übertragen.

Die Flüssigkeitskurven des Systems Hg—Cd und KCl—NaCl werden bestimmt und die dazugehörigen Dampfkurven mit Hilfe der Flüssigkeitskurve und der Dampfdrucke der reinen Komponenten berechnet.

Obige Untersuchungen wurden im Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung z. T. mit Apparaten durchgeführt, die uns von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft freundlichst zur Verfügung gestellt worden waren.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. März 1929.

Ein Beitrag zur Kenntnis der molekulardispersen Kieselsäure.

Von H. BRINTZINGER und B. TROEMER.

Mit 8 Figuren im Text.

Die Frage nach der Natur der festen — kristallisierten und amorphen — Kieselsäure ist durch das Auffinden wohldefinierter Hydrate des Siliciumdioxys durch die Untersuchungen von R. SCHWARZ und seinen Mitarbeitern¹⁾, sowie von W. BILTZ und E. RAHLFS²⁾ einen entscheidenden Schritt ihrer Lösung näher gebracht worden.³⁾

Über die gelöste Kieselsäure bestehen dagegen noch verschiedenartige Anschauungen, die man aus den verschiedenen über sie berichtenden Experimentaluntersuchungen gewonnen hat, und die man dann begreiflich findet, wenn man überlegt, daß nicht immer das ganze Existenzgebiet der gelösten Kieselsäure, sondern nur ein Ausschnitt aus diesem von manchen Forschern untersucht worden ist; der Zustand einer Kieselsäurelösung ist aber zweifellos weitgehend abhängig von der Art der Darstellung, der Konzentration, der Temperatur der Lösung, sowie von der seit ihrer Herstellung verstrichenen Zeit.

Der meist beschrittene Weg zur Herstellung von Kieselsäurelösungen ist die Umsetzung wäßriger Alkalisilikatlösungen mit überschüssiger verdünnter Salzsäure. Dabei entsteht zum größten Teil kolloide, die Dialysatormembran nicht durchwandernde Kieselsäure, wie TH. GRAHAM⁴⁾ und nach ihm E. JORDIS und E. H. KANTER⁵⁾ sowie R. ZSIGMONDY und R. HEYER⁶⁾ feststellten. Sie beobachteten aber auch schon, daß in diesen Lösungen eine geringe Menge von

¹⁾ R. SCHWARZ und Mitarbeiter, Ber. 57 (1924), 477; 58 (1925), 73; 60 (1927), 1111, 2263; Zement 17 (1928), 930; Ber. 62 (1929), 31.

²⁾ W. BILTZ und E. RAHLFS, Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 273; außerdem W. BILTZ, Z. Elektrochem. 33 (1927), 491.

³⁾ Siehe auch R. WILLSTÄTTER, H. KRAUT und K. LOBINGER, Ber. 58 (1925), 2462, sowie W. DILTHEY und E. HÖLTERHOFF, Ber. 62 (1929), 24.

⁴⁾ TH. GRAHAM, Lieb. Ann. 121 (1862), 1.

⁵⁾ E. JORDIS und E. H. KANTER, Z. anorg. Chem. 35 (1903), 16.

⁶⁾ R. ZSIGMONDY und R. HEYER, Z. anorg. Chem. 68 (1910), 169.

Kieselsäure enthalten war, die durch die Membran diffundieren konnte, also aus kleineren Teilchen bestehen mußte als die von der Membran zurückgehaltene Kieselsäure.

Da diese Arbeiten im wesentlichen auf die Darstellung möglichst reiner Lösungen kolloider Kieselsäure hinzielten, wurde die Frage, ob es sich bei der durch die Membran wandernden Kieselsäure etwa um höherdisperse kolloide oder um molekulardisperse Kieselsäure handle, gar nicht aufgeworfen.

F. MYLIUS und E. GROSCHUFF¹⁾ wandten sich zuerst der Erforschung dieser verschiedenen Arten von gelöster Kieselsäure zu und fanden, indem sie die Unterscheidung der monomolekularen Ortho-, sowie der dimolekularen Pyrophosphorsäure von der polymolekularen Metaphosphorsäure mit Hilfe der Eiweißreaktion auf die Unterscheidung molekulardisperser von hochpolymerisierter Kieselsäure übertrugen, in wäßriger Eiweißlösung ein vortreffliches Reagens zur Unterscheidung molekular- von kolloiddisperser Kieselsäure. Sie stellten ferner durch den Vergleich der Gefrierpunktserniedrigung von frischen, die Eiweißreaktion nicht zeigenden mit der von gealterten, die Eiweißreaktion gebenden Kieselsäurelösungen fest, daß in frischen, unter Einhaltung bestimmter Bedingungen aus wäßrigen Alkalisilikatlösungen und verdünnter Salzsäure erhaltenen Kieselsäurelösungen molekulardisperse Kieselsäure enthalten ist.

R. WILLSTÄTTER, H. KRAUT und K. LOBINGER²⁾ konnten die Angaben von MYLIUS und GROSCHUFF in ihrem ganzen Umfang bestätigen. Sie stellten ferner, darüber hinausgehend, Lösungen dar, die Dikieselsäure mit dem Molekulargewicht 120 enthielten, indem sie die von E. EBLER und M. FELLNER³⁾ vorgeschlagene Methode der Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid, welche infolge der Bildung von verhältnismäßig konzentrierter Salzsäure nur kurze Zeit beständige molekulare Kieselsäure liefert, dadurch verbesserten, daß sie nach dem Einleiten von SiCl_4 -Dampf in Wasser von 0° den größten Teil der entstandenen Salzsäure bis auf eine etwa n/100- bis n/1000-HCl entsprechende Menge durch Eintragen von Silberoxyd entfernten. Das Molekulargewicht der Kieselsäure konnte bis auf $M = 72$ erniedrigt werden — einen Wert, der 80% der vorhandenen Kieselsäure als Monokieselsäure ausweist —, wenn die

¹⁾ F. MYLIUS und E. GROSCHUFF, Ber. 39, (1906), 116.

²⁾ R. WILLSTÄTTER, H. KRAUT und K. LOBINGER, Ber. 58 (1925), 2462; 61 (1928), 2280.

³⁾ E. EBLER und M. FELLNER, Ber. 44 (1911), 1915.

Entfernung der Salzsäure durch Silberoxyd schon während des Einleitens von SiCl_4 erfolgte und dafür gesorgt wurde, daß die Reaktion der Lösung innerhalb $p_H = 2,0$ bis $2,8$ blieb.

Als die für die Beständigkeit der molekularen Kieselsäure optimale Salzsäurekonzentration erkannten die Forscher etwa $n/100\text{-HCl}$; in dieser alterte die molekulare Kieselsäure so langsam, daß selbst nach 24 Stunden das Molekulargewicht der Kieselsäure nur ganz unbedeutend anstieg. Solche Kieselsäurelösungen gaben bei der Dialyse durch einen Hammelblinddarm bis zu $99,6\%$ der Kieselsäure an die Außenflüssigkeit ($n/200\text{-HCl}$) ab.

Bei der Untersuchung des Systems Kieselsäure/Wasser mit Hilfe der Dialysenmethode stellte H. BRINTZINGER¹⁾ fest, daß die Menge der durch die Membran diffundierenden, also molekularen Kieselsäure abhängig ist von der Konzentration der Lösung an Kieselsäure, von der Zeit, die seit der Herstellung der Lösung verstrichen ist, sowie von der Temperatur, auf der die Lösung gehalten wird, d. h. daß die Alterung der Kieselsäure von diesen Faktoren beeinflußt wird.

Wir haben inzwischen die Dialyse zu einer brauchbaren Meßmethode ausgearbeitet²⁾ und gefunden, daß — unter bestimmten Voraussetzungen — einheitliche ion- sowie molekular-disperse Stoffe nach dem Abklingungsgesetz $c_t = c_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$ durch die Membran diffundieren. Wir haben ferner mit W. BRINTZINGER³⁾ die Anwesenheit eines Stoffes in einer Lösung in verschiedener Molekulargröße als daran erkennbar gefunden, daß die den zeitlichen Verlauf der Dialyse zeigende $\log c_t/t$ -Kurve nicht wie bei einheitlichen Stoffen eine gerade, sondern eine — infolge der langsameren Diffusion der größeren als der kleineren Moleküle — mehr oder weniger nach oben gekrümmte Linie darstellt.

Die Fig. 1 zeigt als Beispiel die für die Dialyse einheitlicher ion- und molekular-disperser Stoffe typische $\log c_t/t$ -Gerade (in diesem Falle von $m/100\text{-Orthophosphorsäure}$), sowie die bei der

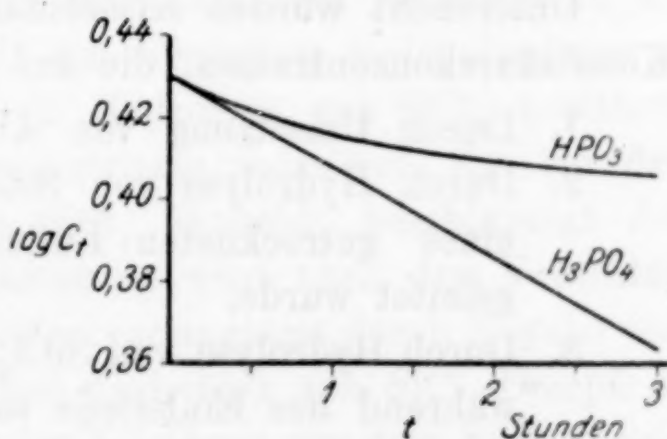


Fig. 1.

¹⁾ H. BRINTZINGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 159 (1927), 256.

²⁾ H. BRINTZINGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 168 (1927), 145, 150; H. BRINTZINGER und B. TROEMER, Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 426.

³⁾ Hierüber wird in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

Dialyse eines Stoffes von uneinheitlicher Molekulargröße sich ergebende gekrümmte $\log c_i/t$ -Kurve (von m/100-Metaphosphorsäure).

Mit Hilfe dieser Methode führten wir an einer großen Zahl von auf verschiedene Weise dargestellten Kieselsäurelösungen Messungen aus, um festzustellen, ob es Lösungen einheitlicher molekularer Kieselsäure gibt und ob molekulare Kieselsäure längere Zeit beständig ist.

So ergänzten wir die kryoskopische Methode der Kieselsäureforschung, da mit dieser nur das mittlere Molekulargewicht der in Lösung befindlichen Kieselsäure, mit unserer Methode jedoch die Einheitlichkeit oder Uneinheitlichkeit der Moleküle bestimmt werden kann.

Als Parallelversuch bestimmten wir außerdem in mehreren Fällen die zeitliche Veränderung des Lichtbrechungsvermögens der Kieselsäurelösungen mit Hilfe des Interferometers.

I. Der zeitliche Verlauf der Dialyse von nach verschiedenen Methoden dargestellten Kieselsäurelösungen.

Der für diese Versuche verwendete Dialysator hatte eine Membranfläche von 95 cm^2 ; um mit der spezifischen Oberfläche 1 zu arbeiten, wurde er bei allen Dialysen mit 95 cm^3 der zu untersuchenden Lösung beschickt. Als Membran fand das „Pergamentpapier zur Dialyse C 155:100“ der Firma Schleicher & Schüll Verwendung. Der auf 18° eingestellte Thermostat enthielt 15 Liter als Außenwasser dienendes destilliertes Wasser.

Untersucht wurden Kieselsäurelösungen von praktisch gleicher Kieselsäurekonzentration, die auf folgende Weise hergestellt waren:

1. Durch Umsetzung von Alkalisilikatlösungen mit Salzsäure.
2. Durch Hydrolyse von SiCl_4 , wobei SiCl_4 -Dampf mit Hilfe eines getrockneten Luftstromes in Wasser von 0° eingeleitet wurde.
3. Durch Hydrolyse von SiCl_4 , wobei die entstehende Salzsäure während des Einleitens von SiCl_4 -Dampf in Wasser durch Zugabe von Silberoxyd aus dem System entfernt wurde (nach R. WILLSTÄTTER und seinen Mitarbeitern).
4. Durch Hydrolyse von Kieselsäuremethylester, der dampfförmig und verdünnt durch einen trockenen Luftstrom
 - a) in eisgekühltes Wasser,
 - b) in eisgekühlte n/1000-HCl,
 - c) in eisgekühlte n/100-HCl,
 - d) in eisgekühlte n/10-HCl eingeleitet wurde.

5. Durch Hydrolyse von Kieselsäureäthylester, welcher dampfförmig und durch einen trockenen Luftstrom verdünnt in $n/100\text{-HCl}$ eingeleitet wurde (Im Gegensatz zum Kieselsäuremethylester wird der Äthylester durch destilliertes Wasser so gut wie nicht angegriffen; durch Zugabe von verdünnten Säuren wird aber die Verseifungsgeschwindigkeit so erhöht, daß man auch über den Kieselsäureäthylester bequem zu molekulardispersen Kieselsäurelösungen gelangen kann.)

Um besser Vergleiche ziehen zu können, teilen wir die Versuchsergebnisse, die jeweils in den ersten 24 Stunden der Dialyse erhalten wurden, in Fig. 2 in graphischer Darstellung mit. Hierin sind die Logarithmen der t -Stunden nach Beginn der Dialysen noch vorhandenen Kieselsäurekonzentrationen auf der Ordinate, diese Zeit t auf der Abzisse aufgetragen.

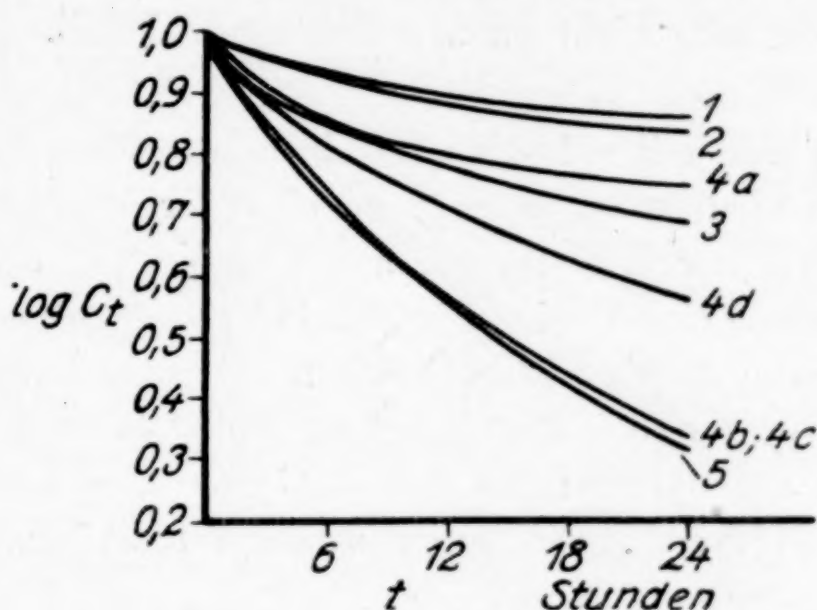


Fig. 2.

Die Numerierung der Kurven entspricht der der angeführten Darstellungsmethoden.

Die durch die Reaktion von Salzsäure und Alkalisilikat erhaltene Kieselsäurelösung enthält am wenigsten molekulardisperse Kieselsäure, etwas mehr die durch Hydrolyse von SiCl_4 gebildete Lösung. Die verhältnismäßig konzentrierte Salzsäure, die bei der Hydrolyse größerer Mengen von SiCl_4 entsteht, beschleunigt die Alterung der Kieselsäure. Die Alterung wird nach dem Vorschlag WILLSTÄTTERS und seiner Mitarbeiter verlangsamt durch Zugabe von Silberoxyd nach oder während des Einleitens von SiCl_4 -Dampf in Wasser, wodurch der größte Teil der Salzsäure aus dem System entfernt wird. Dementsprechend zeigt der steilere Abfall der $\log c_t/t$ -Kurve der Dialyse einer so hergestellten Kieselsäurelösung einen wesentlich höheren Gehalt an molekulardisperser Kieselsäure. Die Krümmung dieser, sowie der Kurven 1 und 2 gibt aber an, daß eine Kieselsäure von einheitlicher Molekulargröße nicht vorliegt. Sämtliche von uns untersuchten, nach Methode 3 dargestellten Kieselsäurelösungen enthielten deutlich nachweisbare Silbermengen.

Einen interessanten Einblick in die für die Beständigkeit molekularer Kieselsäure optimalen Bedingungen gewähren die unter 4. angeführten Versuche. Die nach 4a in völlig elektrolytfreiem Medium hergestellte Kieselsäurelösung enthält anfänglich zwar viel molekulare Kieselsäure, diese altert aber recht schnell, wie aus der Krümmung der entsprechenden $\log c_t/t$ -Kurve hervorgeht.

Wurde dagegen der Kieselsäuremethylester in n/1000- oder n/100-HCl eingeleitet (4b und 4c), so blieb die molekulare Kieselsäure sehr viel länger erhalten, die Kurve zeigt einen steilen, allerdings ebenfalls nicht ganz geradlinigen Abfall.

Eine weitere Steigerung der Salzsäurekonzentration (Versuch 4d wurde mit n/10-HCl durchgeführt) führt nun nicht zu einer weiteren Erniedrigung, sondern zu einer Erhöhung der Alterungsgeschwindigkeit der Kieselsäure, aus dem Verlauf der Kurve 4d geht hervor, wie schnell die ursprünglich vorhandene niedrigmolekulare sich unter diesen Bedingungen in höhermolekulare Kieselsäure umwandelt. Die für die Beständigkeit molekularer Kieselsäure optimale Salzsäurekonzentration befindet sich also etwa zwischen n/1000- und n/100-HCl, wie auch schon WILLSTÄTTER und seine Mitarbeiter festgestellt haben.

Die Dialysen wurden so lange fortgesetzt, bis der Gehalt der Innenlösung an Kieselsäure konstant blieb, also die gesamte diffusionsfähige Kieselsäure ins Außenwasser abgegeben war. Dabei wurden folgende Endkonzentrationen in % der bei Beginn der Dialyse vorhandenen, bei allen Versuchen übereinstimmend etwa 0,5% betragenden Menge Kieselsäure erhalten: Versuch 1: 71% (nach 72 Std.), Versuch 2: 61% (nach 72 Std.), Versuch 3: 28% (nach 72 Std.), Versuch 4a: 54% (nach 60 Std.), Versuche 4b und 4c: 0% (nach 72 Std.), Versuch 4d: 17% (nach 72 Std.), Versuch 5: 0% (nach 72 Std.).

2. Die Wasserstoffionenkonzentration von Lösungen molekular- und kolloiddisperser Kieselsäure.

Die nach Beendigung der Versuche 1, 2, 3, 4a und 4d erhaltenen elektrolytfreien Lösungen kolloider Kieselsäure wurden mit Hilfe der Indikatorenmethode von MICHAELIS untersucht; alle Lösungen ergaben übereinstimmend $p_H = 4,7$, einen Wert, der dem früher¹⁾ mit der Gaskette gefundenen $p_H = 4,6$ recht nahe kommt.

¹⁾ H. BRINTZINGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 159 (1927), 256.

Wir bereiteten ferner molekulare, schnell alternde Kieselsäure durch Auflösen des Kieselsäuremethylesters in mehrfach destilliertem, kohlendioxydfreiem Wasser, mußten aber feststellen, daß eine zeitliche Veränderung des p_H dieser Lösung, bedingt durch die — unter CO_2 -Ausschluß stattfindende — Alterung der Kieselsäure, nicht erfolgt, denn die Reaktion der Lösung entsprach sowohl sofort nach der Herstellung als auch nach dreitägigem Altern einem $p_H = 4,7$. (Der Kieselsäuremethylester sowie der oben erwähnte Kieselsäureäthylester enthielten weder $SiCl_4$ (das als Ausgangsmaterial diente) noch HCl , denn in der wäßrigen Lösung entstand durch $AgNO_3$ keine Trübung, und auch die Kupferdrahtprobe gab nur eine äußerst geringfügige, sofort wieder verschwindende Grünfärbung der Flamme.)

3. Die Änderung des Anfangsverlaufs der Dialyse und des Dialysenkoeffizienten mit zunehmendem Alter einer Kieselsäurelösung als Ausdruck für die Vergrößerung der Kieselsäureteilchen.

Aus dem anfangs sehr raschen Verlauf der oben angeführten Dialyse 4c ist zu sehen, daß in einer durch Umsetzung von Kieselsäuremethylester mit $n/100-HCl$ frisch bereiteten Kieselsäurelösung die Kieselsäure in sehr niedriger Molekulargröße vorhanden sein muß, daß aber, da die $\log c_t/t$ -Kurve sich allmählich nach oben krümmt und nicht wie bei Stoffen einheitlicher Molekulargröße linear verläuft, entweder ein, wenn auch kleiner Teil der Kieselsäure in etwas höhermolekularer, langsamer diffundierender Form bei der Bildungsreaktion entstanden sein muß, oder aber daß die anfänglich entstandene niedrigmolekulare Kieselsäure sich schon während der Dialysendauer zu einer beständigeren, höhermolekularen, durch die Membran wesentlich langsamer diffundierenden Kieselsäure kondensiert, als Anfang der fortlaufenden — allerdings nicht notwendig mit gleichmäßiger Geschwindigkeit erfolgenden — Entwicklung des Systems Kieselsäure/Wasser, die von mono- oder dimolekularer Kieselsäure ausgehend über höhermolekulare, kolloide und grobdisperse Kieselsäure hinweg letzten Endes zu dem vollkommen beständigen System Quarz/Wasser führt.

Um die Klärung dieser Frage zu fördern, bestimmten wir an einer so hergestellten 0,5%igen Kieselsäurelösung jeweils in bestimmten Zeitabschnitten den über 3 Stunden sich erstreckenden Anfangsverlauf der Dialyse, sowie die entsprechenden Dialysenkoeffizienten. Dabei ergaben sich für den Dialysenverlauf folgende, in Fig. 3 dargestellte Resultate.

Aus den nach 1, 2 und 3 Stunden gefundenen Konzentrationen wurden nach $\lambda = -\frac{1}{t} \ln \frac{c_t}{c_0}$ die Dialysenkoeffizienten λ_1 , λ_2 und λ_3 errechnet, die in Tabelle 1 zusammengefaßt sind.

Tabelle 1.

Alter der Kieselsäurelösung bei Beginn der Dialyse Stunden	λ_1	λ_2	λ_3
0	0,120	0,109	0,104
6	0,111	0,105	0,097
17	0,095	0,073	0,068
23	0,062	0,062	0,060
41	0,051	0,048	0,047
89	0,050	0,039	0,038
137	0,038	0,038	0,038
209	0,038	0,037	0,032

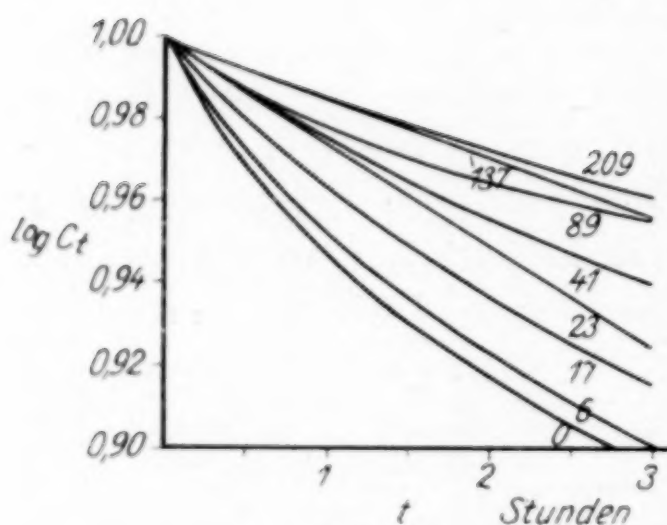


Fig. 3.

Fig. 3 und Tabelle 1 zeigen deutlich, daß in der frisch hergestellten Kieselsäurelösung die Kieselsäure nicht in einheitlicher Molekulargröße vorgelegen sein kann (es wäre denn, daß eine Kondensation der im Moment der Entstehung etwa vorhandenen einheitlichen Kieselsäure zu größeren Molekülen schon innerhalb einer Stunde erfolgen

würde), sondern — wie auch aus der kryoskopischen Bestimmung des mittleren Molekulargewichts zu schließen ist — als ein Gemisch von sehr viel Mono- neben wenig Dikieselsäure. Nach 17 Stunden wies die Gefrierpunktserniedrigung auf das Vorhandensein einer Mischung von wenig Mono- neben viel Dikieselsäure hin, auch die Tabelle 1 lehrt, daß eine einheitliche Kieselsäure nicht vorhanden sein konnte, denn die Dialysenkoeffizienten waren einander nicht gleich. Beim Altern strebt die Kieselsäure der einheitlichen, unter den gegebenen Bedingungen allerdings nur recht kurze Zeit beständigen Dikieselsäure zu (deren Molekülgröße nach der kryoskopischen Methode bestimmt wurde); denn nur so ist es zu erklären, daß nach 23 Stunden die den Verlauf der Dialyse zeigende $\log c_t/t$ -Kurve geradlinig und die aus c_1 , c_2 und c_3 errechneten Dialysenkoeffizienten einander beinahe gleich geworden

sind. Diese schon ein wenig beständige Zwischenstufe verwandelt sich allmählich in die noch beständigere Tetrakieselsäure, ohne daß irgend etwas auf die Existenz einer Trikieselsäure hingewiesen hätte. Die Umwandlung dürfte etwa 7 Tage nach Herstellung der Lösung quantitativ verlaufen sein (die Lösung wurde bei einer konstanten Raumtemperatur von 5°C aufbewahrt). Die Dialyse der nur $3\frac{1}{2}$ Tage alten Lösung zeigt noch durch die Ungleichheit der Dialysenkoeffizienten die Uneinheitlichkeit der Molekulargröße der Kieselsäure. Dagegen verläuft die $\log c_t/t$ -Kurve der 6 Tage nach Erreichung der Dikieselsäurestufe (und 137 Stunden nach Herstellung der Lösung) begonnenen Dialyse völlig gerade, und die Dialysenkoeffizienten λ_1 , λ_2 und λ_3 sind einander dementsprechend völlig gleich: es hat sich die verhältnismäßig stabile Tetrakieselsäure¹⁾ (bestimmt mit Hilfe der Gefrierpunktmethode) gebildet. Drei Tage nachher, also 209 Stunden nach Beginn dieser Versuchsreihe liegt die Kieselsäure immer noch als Tetrakieselsäure vor; allerdings nicht mehr ganz quantitativ, denn aus dem ganz langsamen Kleinerwerden der Dialysenkoeffizienten geht hervor, daß auch diese Kieselsäurestufe keine unbegrenzte Haltbarkeit besitzt, sondern nun ganz allmählich beginnt, sich in höhermolekulare Kieselsäuren umzuwandeln.

Weitere 8 Tage später zeigte die Kieselsäure nur noch in ganz geringem Umfang das Vermögen durch die Membran zu diffundieren: ihre Teilchengröße war an der Grenze zwischen molekularer und kolloider Dimension angelangt.

Stellt man eine an Fremdelektrolyt völlig freie molekulare Kieselsäurelösung durch Einleiten eines mit Kieselsäuremethylester beladenen, völlig trockenen Luftstromes in zweifachdestilliertes Wasser her, und untersucht sie in der beschriebenen Weise in bezug auf den Anfangsverlauf der Dialyse und die Änderung des Dialysenkoeffizienten bei zunehmendem Alter der Lösung, so ergeben sich die in Fig. 4 und Tabelle 2 wiedergegebenen Resultate.

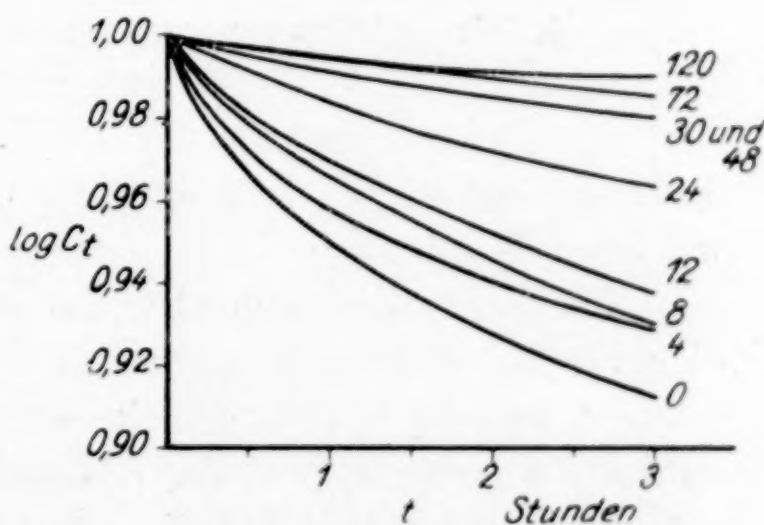


Fig. 4.

¹⁾ Vgl. auch R. WILLSTÄTTER, H. KRAUT und K. LOBINGER, Ber. 61 (1928), 2280.

Tabelle 2.

Alter der Kieselsäurelösung bei Beginn der Dialyse. Stunden.	λ_1	λ_2	λ_3
0	0,116	0,077	0,062
4	0,101	0,061	0,051
8	0,077	0,059	0,049
12	0,068	0,055	0,044
24	0,034	0,030	0,025
30	0,019	0,015	0,015
48	0,019	0,015	0,014
72	0,011	0,010	0,010
120	0,011	0,009	0,006

Ein Vergleich der Tabelle 2 mit Tabelle 1 zeigt, wie schnell in elektrolytfreier Lösung die Alterung der Kieselsäure vor sich geht, die möglicherweise durch die Anwesenheit von Alkohol in der Lösung noch beschleunigt wird. Auffallend ist, daß, während in der n/100-HCl enthaltenden Kieselsäurelösung die Alterung der Kieselsäure so langsam stattfindet, daß, wenn auch nur für kurze Zeit die Kieselsäure einheitlich als Dikieselsäure und für einen längeren Zeitabschnitt einheitlich als Tetrakieselsäure in der Lösung vorhanden sein kann, in der elektrolytfreien Lösung die Kieselsäure sich so schnell zu größeren Molekülen kondensiert, daß ein Haltepunkt in der Entwicklungsreihe auf der Stufe der Di- oder Tetra-kieselsäure nicht zu beobachten ist.

4. Die Beeinflussung der Versuchsergebnisse durch Anwendung verschieden durchlässiger Membranen.

Die Geschwindigkeit der Diffusion eines gelösten Stoffes ins Außenwasser ändert sich mit der Art der für die Dialyse verwendeten Membran.¹⁾

Nun verwandelt sich aber die monomolekulare, schnell diffundierende Kieselsäure je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger schnell in höhermolekulare, langsamer diffundierende und schließlich nicht mehr diffusionsfähige kolloide Kieselsäuren.

Es ist deshalb erklärlich, daß bei der langsam verlaufenden Dialyse durch eine schlecht durchlässige Membran bei schnell alternden Kieselsäurelösungen ein höherer Kieselsäureendgehalt erhalten werden muß als bei der viel schneller verlaufenden Dialyse durch eine leichtdurchlässige Membran, da ja der Kieselsäure längere Zeit Gelegenheit zur Kondensation zu größeren Teilchen geboten ist.

¹⁾ Vgl. auch R. ZSIGMONDY und R. HEYER, l. c.; O. LÖSENBECK, Beih. 16, (1922), 271; H. BRINTZINGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 159 (1927), 256.

Eine Reihe von Versuchen soll dartun, von welchem Einfluß die Art der Membran auf die Geschwindigkeit der Dialyse, sowie bei Systemen, die der Alterung unterworfen sind (wie es z. B. Kieselsäurelösungen sind), auf die Endkonzentration der dialysierten Lösung ist. Figur 5 zeigt den Verlauf der Dialyse einer Lösung von molekularer Kieselsäure in $n/100\text{-HCl}$, durch welche das System weitgehend stabilisiert wird, durch a) Pergament-, b) starke Cellophan- und c) dünne Cellophanmembran, während Figur 6 den Verlauf der Dialyse einer elektrolytfreien Kieselsäurelösung wiedergibt, deren Alterung sich in sehr kurzer Zeit vollzieht.

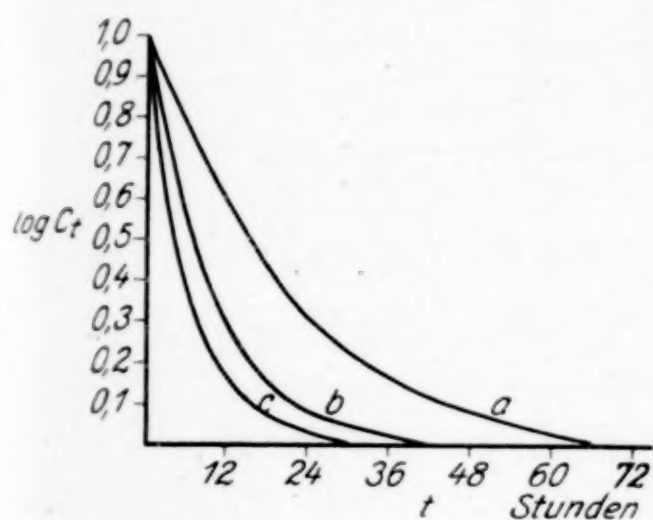


Fig. 5.

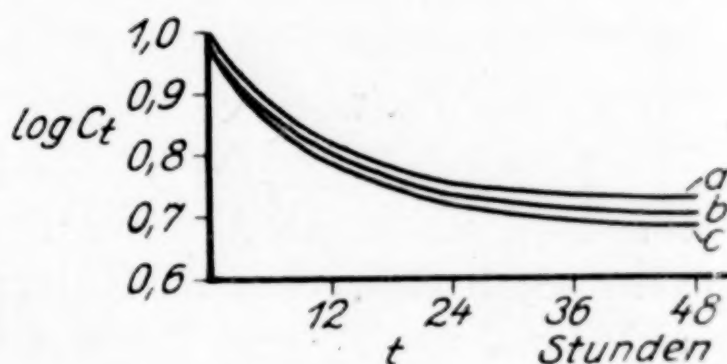


Fig. 6.

Während im ersten Fall die gesamte Kieselsäure, allerdings verschieden schnell, durch alle drei Membranen ins Außenwasser diffundiert, wurden im zweiten Falle verschieden konzentrierte Kieselsäurelösungen erhalten.

Bei Verwendung einer Pergamentmembran hatte sich der Kieselsäuregehalt am Schluß der Dialyse auf 54% , bei Verwendung der starken Cellophanmembran auf 51% und bei Verwendung der dünnen Cellophanmembran auf 49% konstant eingestellt.

Natürlich wird auch eine Verkleinerung der spezifischen Oberfläche die Diffusion der Kieselsäure ins Außenwasser verlangsamen und dadurch eine höhere Konzentration der Kieselsäure in der dialysierten Lösung begünstigen.

Hieraus wird ersichtlich, wie schwer die in der Literatur über die Dialyse von Kieselsäure und die hierbei erhaltenen Endkonzentrationen, bzw. die ins Außenwasser diffundierte Kieselsäuremenge erschienenen Angaben miteinander verglichen werden können, wenn exakte Daten über die Versuchsbedingungen nicht angegeben sind.

5. Die Änderung des Lichtbrechungsvermögens von Lösungen molekularer bzw. kolloider Kieselsäure mit deren zunehmendem Alter.

Wir nahmen an, daß die durch die Änderung der Gefrierpunkts-erniedrigung sowie des Diffusionsvermögens, und als Maßstab für diese des Dialysenkoeffizienten beobachtete Alterung der molekular gelösten Kieselsäure auch durch eine ähnliche Änderung des Interferometerwerts dieser Lösung verfolgbar sein müßte.

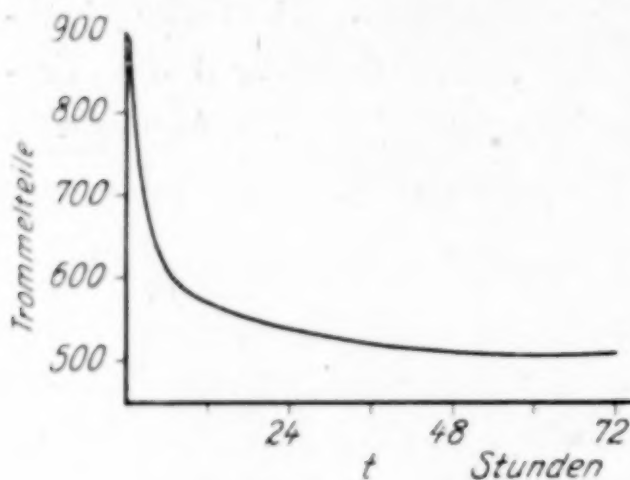


Fig. 7.

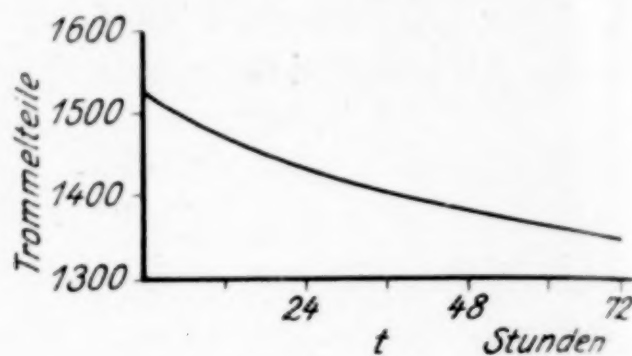


Fig. 8.

In der Tat konnten wir auch bei allen untersuchten Kieselsäurelösungen ein Abfallen des Interferometerwertes feststellen, und zwar ergab sich, daß das Kleinerwerden dieses Wertes etwa der auf Grund der anderen Daten gefundenen Alterung symbat geht. Die sehr schnell alternde elektrolytfreie Kieselsäurelösung zeigt ein schnelles Abfallen, die langsam alternde in n/1000-HCl gelöste Kieselsäure ein langsames Fallen des Interferometerwertes. Die zeitliche Änderung der nach WILLSTÄTTER hergestellten Kieselsäurelösung vollzieht sich ähnlich wie die der in n/1000-HCl gelösten Kieselsäure.

Die Figuren 7 und 8 geben das zeitliche Kleinerwerden des Interferometerwertes einer Lösung von Kieselsäure in destilliertem Wasser, bzw. in n/1000-HCl als typische Beispiele wieder.

Über die optische Untersuchung von der Alterung unterworfenen Systemen, die auch in quantitativer Hinsicht wertvolle Schlüsse zu ziehen erlauben, sind z. Z. Versuche mit W. BRINTZINGER im Gange, über die wir später zusammenfassend berichten werden.

Ähnliche Messungen mit Hilfe der Dialysenmethode, des Interferometers usw. werden z. Z. an Titansäure und anderen Säuren ausgeführt.

Der Gesellschaft der Freunde der Thüringischen Landesuniversität sind wir für die gütige Unterstützung dieser Arbeit zu größtem Dank verpflichtet.

Jena, Anorg. Abteilung des Chemischen Laboratoriums, im März 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. März 1929.

Die Verteilung starker Basen und starker Säuren in gesättigten wäßrigen Lösungen.

Von W. I. NIKOLAJEW.

Mit 10 Figuren im Text.

Einleitung.

Die Untersuchung der gleichzeitigen Löslichkeit von Alkalisalzen der Salpeter- und Salzsäure in der Art, daß auf die beiden genannten Säuren eine Base oder auf beide Basen eine der Säuren kommt, entfaltet vor uns das komplizierte Bild eines Ringens zweier Säuren um eine Base und zweier Basen um eine Säure, ein Ringen, dessen Erfolg sich bald auf die eine, bald auf die andere Seite neigt.

Die Kristallisationsfelder von Alkalisalzen der Salpeter- und Salzsäure erscheinen als Felder dieses Ringens und stehen in einer bestimmten Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration der in den Lösungen enthaltenen freien Säuren oder Basen, d. h. von dem Grade der vollständigen Neutralisation, und daher auch in einer tiefen inneren Abhängigkeit von den Wärmen der Neutralisation, Hydratation und Verdünnung, welche das Gleichgewicht der gegebenen Lösung bedingen.

Die graphische Darstellung dieses Ringens auf der Ebene und im Raume gibt uns ein äußerst interessantes Bild von den Veränderungen der geometrischen Elemente (Punkte, Linien, Flächen, Volumina) in den räumlichen Diagrammen, „Zusammensetzungseigenschaft“ von denjenigen geometrischen Umgestaltungen oder Transformationen, von welchen N. KURNAKOW¹⁾ in der Abhandlung „Die chemische Verbindung und der Raum“ spricht.

Vier quaternäre Systeme, von welchen in dieser Abhandlung die Rede ist, sind hier aus vier Komponenten konstruiert dargestellt, als welche außer Wasser die Oxyde der Alkalimetalle, Na_2O und K_2O , und die Säureanhydride, N_2O_5 und H_2Cl_2 , erscheinen.

In der Tat untersuchen wir z. B. die gleichzeitige Löslichkeit

¹⁾ N. S. KURNAKOW, La combinaison chimique et l'espace Annales de l'Institut d'analyse physico-chimique, Vol. III, Livr. 2. Leningrad 1928.

zweier Salze, wie Natriumchlorid und Natriumnitrat, nach den Schemen:

- a) $\text{NaCl—NaNO}_3\text{—H}_2\text{O}$,
- b) $\text{NaCl—NaNO}_3\text{—NaOH—H}_2\text{O}$,
- c) $\text{NaCl—NaNO}_3\text{—HCl—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$,

so untersuchen wir im Grunde genommen auf der ganzen Strecke ein und dasselbe System, ein und dieselbe gleichzeitige Löslichkeit zweier Salze: NaCl und NaNO_3 , indem wir als gegebenen Körper nur diese zwei Salze haben; darum können alle diese Schemen nur durch ein die Zusammensetzung des quaternären Systems ausdrückendes ersetzt werden:

- 1. $\text{Na}_2\text{O—N}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{Cl}_2\text{—H}_2\text{O}$.

In derselben Weise erzielen wir auch andere quaternäre Systeme von der Zusammensetzung:

- 2. $\text{K}_2\text{O—N}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{Cl}_2\text{—H}_2\text{O}$,
- 3. $\text{Na}_2\text{O—K}_2\text{O—N}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$,
- 4. $\text{Na}_2\text{O—K}_2\text{O—H}_2\text{Cl}_2\text{—H}_2\text{O}$.

Für die Bestimmung der Größe, der Richtung und der Grenzen der Kristallisationsfelder von Alkalisalzen der Salpeter- und Salzsäure sind auch ternäre Systeme von der folgenden Zusammensetzung nötig:

- 1. $\text{Na}_2\text{O—N}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$,
- 2. $\text{Na}_2\text{O—H}_2\text{Cl}_2\text{—H}_2\text{O}$,
- 3. $\text{K}_2\text{O—N}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$,
- 4. $\text{K}_2\text{O—H}_2\text{Cl}_2\text{—H}_2\text{O}$.

Das erste und dritte dieser ternären Systeme sind von W. I. NIKOLAJEW, das zweite von T. A. GENKE untersucht worden, und das vierte von B. A. MUROMTZEW.¹⁾

Diese ternären Systeme sind im Chemischen Institut der Akademie der Wissenschaften erforscht worden.

Die Methodik der Untersuchung.

Die Untersuchung der Löslichkeit wurde in gegenwärtig gebräuchlichen Thermostaten ausgeführt, in denen das Erhitzen des Wassers (oder Paraffinöls) durch den elektrischen Strom geschieht,

¹⁾ B. A. MUROMTZEW, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **58** (1926), 549. — Compt. rend. de l'Acad. des Sciences URSS. **145** (A) et **166** (A) (1924) et **262** (A) (1927).

welcher von einem Lampenrheostat reguliert, durch einen Nickelindraht läuft, der wiederum auf ein System von miteinander verbundenen, auf Glasfüßen auf dem Boden des Thermostaten ruhenden Glasröhren gewickelt ist.

Die ergänzende Heizvorrichtung bestand aus einer besonderen Kohlenfadenlampe, welche von einem **V**-artigen, im erweiterten Teile mit Toluol, im verengten mit Quecksilber gefüllten Glas-thermoregulator und mit einem Relais verbunden war, das automatisch einen ergänzenden Heizstrom durch das Steigen (bis zum Kontakt) und Sinken des Quecksilbers im Thermoregulator ein- und ausschaltete.

Das Wasser (oder Paraffinöl) wurde ununterbrochen von einem Glasrührer gerührt.

Zur Lösung wurden Reagenzröhrchen, mit einem Seitenzweig (zum Entnehmen der Proben) versehen, angewandt, die oben mit in Quecksilber gesenkten (zum Schutze von CO_2 aus der Luft) Glas-kappen bedeckt waren. Durch die Kappe ging ein Glasrührer, welcher die auf dem Boden des Reagenzröhrchens befindlichen Salze im Wasser aufrührte.

Die Schwankungen des Stromes betrugen gewöhnlich nicht mehr als $0,1^\circ$.

Das Gleichgewicht trat meist nach 24 Stunden ein, aber manchmal (in stark alkalischen Lösungen) mußte viermal 24 Stunden gerührt werden. Die Proben wurden mittels einer Pipette, welche einen mit gewöhnlicher oder Glaswatte versehenen Glasaufsatz am Ende trug, entnommen.

Zu Löslichkeitsbestimmungen bei über 100° wurden **H**-artige Gefäßchen gewählt, etwa von der für Normalelemente bei elektrischen Messungen gebräuchlichen Form. In den einen Schenkel eines solchen Glasgefäßchens wurde eine berechnete, genügende Menge von Salzen (NaCl und NaNO_3) gebracht und nicht mehr als 3 cm^3 Wasser hinzugefügt. Danach wurden beide Enden enggezogen und zugeschmolzen. Das Gefäß wurde vermittlels eines Aluminiumfadens an einen Korkstopfen angehängt, durch welchen ein justiertes, mit dem Gefäße auf gleiche Tiefe versetztes Thermometer ging.

Dieses ganze System am Korkstopfen wurde in ein breites IRATJEW'sches Rohr gebracht und durch heiße Luft im geschlossenen Rohr erhitzt. Letzteres wurde in einem zylindrischen elektrischen Ofen (mit Nickelindrahtwicklung) erhitzt.

Durch Regulierung mit Hilfe eines Rheostaten konnte die Temperatur während 4—5 Stunden auf einer bestimmten Höhe mit augenscheinlich nicht $0,5^{\circ}$ überschreitenden Schwankungen gehalten werden.

Unter fortwährendem Erhitzen wurde der Korkstopfen von der Öffnung des Rohres gelöst und der Inhalt des einen Schenkels des Gefäßes — die von der festen Phase gut abgesonderte Lösung — schnell durch das verbindende Rohr in den anderen Schenkel abgefüllt. Um ein Abkühlen des Gefäßes zu vermeiden, wurde dasselbe nicht aus dem Rohr hervorgezogen, sondern das Abfüllen wurde in der Rohröffnung selbst vorgenommen.

Danach wurde das Gefäß abgekühlt, das Verbindungsrohr durchgeschnitten und der Schenkel mit der Lösung (und mit dem durch das Abkühlen gebildeten Niederschlage) gewogen; der Inhalt wurde dann ausgewaschen, das trockne leere Gefäß (Schenkel) abermals gewogen und auf diesem Wege das Substanzgewicht ermittelt. Zuletzt wurde die ausgewaschene Lösung analysiert.

Die Präparate NaCl , NaCO_3 , KCl und KNO_3 von KAHLBAUM wurden nachträglich umkristallisiert, teilweise aber auch aus chemisch reinem NaOH und KOH und den entsprechenden Säuren dargestellt.

I. Das quaternäre System $\text{Na}_2\text{O}-\text{N}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{Cl}_2-\text{H}_2\text{O}$.

Die zu diesem System gehörigen experimentellen Daten betreffs gleichzeitiger Löslichkeit (Kristallisation) zweier Salze, NaCl und NaNO_3 , sind auf 100 Mol Lösung berechnet und in Tabelle 1 zusammengestellt.

Zur Darstellung der Gleichgewichtszustände des quaternären Systems erweist sich das gleichseitige ebene Dreieck, auf das gewöhnlich die gegebenen ternären Systeme aufgetragen werden, als unzulänglich; aus diesem Grunde wurde zum Auftragen der experimentellen Daten bei der Untersuchung von quaternären Systemen das räumliche tetraedrische Diagramm „Zusammensetzungs-Eigenschaft“ gewählt.

Die Spitze des Tetraeders wurde als Punkt des Wassers gewählt; an die drei übrigen Ecken wurden die Komponenten Na_2O , N_2O_5 und H_2Cl_2 angeordnet.

Auf diese Weise lagern auf den Kanten des Tetraeders die binären Systeme: $\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{N}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{Cl}_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{N}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{Cl}_2$ und $\text{N}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{Cl}_2$.

Tabelle 1.
Linien gleichzeitiger Kristallisation von NaCl und NaNO₃.
A. Säure-Zweige.

Molzahl auf 100 Mol Lösung				Feste (Boden-) Phase
Na ₂ O	N ₂ O ₅	H ₂ Cl ₂	H ₂ O	
Bei 15°				
7,32	3,67	3,67	85,34	NaCl + NaNO ₃ ¹⁾
6,40	4,40	3,42	85,68	„
4,32	4,61	3,20	87,87	„
1,65	6,69	3,29	88,37	„
Bei 25°				
8,27	5,10	3,17	83,46	NaCl + NaNO ₃ ¹⁾
7,67	5,62	3,18	83,53	„
6,44	6,00	3,20	84,36	„
5,62	6,36	3,18	84,84	„
4,59	6,69	3,19	85,53	„
3,28	6,86	3,15	86,71	„
1,58	8,38	2,89	87,15	„
B. Alkalische Zweige.				
Bei 15°				
7,47	3,76	3,25	85,52	NaCl + NaNO ₃
7,60	3,80	3,07	85,53	„
7,90	3,76	2,83	85,51	„
8,12	3,73	2,41	85,74	„
8,85	3,00	1,33	86,82	„
Bei 25°				
8,26	4,89	2,92	83,93	NaCl + NaNO ₃
8,27	4,77	2,49	84,47	„
8,37	4,50	2,09	85,04	„
8,55	4,21	1,66	85,58	„
9,55	3,08	0,73	86,64	„
9,92	2,81	0,56	86,71	„
10,41	2,27	0,34	86,98	„
11,48	1,70	0,03	86,79	„
12,67	0,94	0	86,39	„

Tabelle 2.
Die Polytherme der gleichzeitigen Lösung von NaCl und NaNO₃.

T in ° C	Die Summe NaCl + NaNO ₃ in Gewichtsprozenten	Gewichtsproz. NaCl	Gewichtsproz. NaNO ₃
15	40,22	16,54	23,68
25	44,81	13,34	31,47
35	47,74	11,62	36,12
72,6	56,99	7,66	49,33
100	63,79	5,54	58,25
130	70,01	3,92	66,09
162	76,31	4,10	72,21
185	81,6	4,8	76,8
196	86,1	6,2	79,8
210	89,6	7,4	82,2

¹⁾ Die Eutonika bei 15 und 25°. Die Bedeutung dieses Wortes siehe weiter.

Nachdem die Linien der gleichzeitigen Kristallisation von NaCl und NaNO_3 auf dem Grundplane aufgetragen worden waren, erwies es sich als nötig, auf den entsprechenden Dreiecken Na_2O , H_2Cl_2 , H_2O und Na_2O , N_2O_5 , H_2O — die Kristallisationslinien nur des NaCl und des NaNO_3 aufzuzeichnen, um die Grenzen der Kristallisationsfelder des Natriumchlorids und des Natriumnitrats zu entwerfen.

Diese Löslichkeits(Kristallisations-)isothermen mit den singulären Punkten A und B liegen auf den Seiten des Tetraeders, während die Linien der gleichzeitigen Kristallisation von NaCl und NaNO_3 im Innern des Tetraeders verlaufen, indem dieselben aus dem allerhöchsten Punkte — dem Eutonikum E ausgehen und mit den Enden die Seitenflächen des Tetraeders in den Punkten D und C berühren.

Es bleibt nur noch übrig, nach derselben Methode die Linien $A E$ und $B E$ aufzutragen, nach denen die Löslichkeit von NaNO_3 unter dem Einflusse von NaCl im neutralen wäßrigen Medium abnimmt und umgekehrt sich die Löslichkeit von NaCl unter dem Einflusse von zunehmenden Mengen NaNO_3 verändert, bis beide Linien im eutonischen Punkte E zusammenlaufen, wo die beiden Salze NaCl und NaNO_3 sich im gesättigten Zustande befinden.

Aus der Betrachtung des Planes (Fig. 1) ist zu ersehen, daß von der Spitze E (Eutonikum) aus, welche sich im Innern des Tetraeders befindet, zu den Seitenflächen des Tetraeders hin zwei Kristallisationsfelder von NaCl und NaNO_3 herabsinken, wobei ein jedes in ein saures und in ein alkalisches zerfällt.

Als Grenzen des Kristallisationsfeldes des NaCl erscheinen: die Löslichkeitsisotherme des NaCl (mit dem singulären Punkte B) und die Isotherme der gleichzeitigen Löslichkeit von NaCl und NaNO_3 ($C E D$).

Als Grenzen des Kristallisationsfeldes von NaNO_3 erscheinen: die Löslichkeitsisotherme des NaNO_3 (mit dem singulären Punkte A) und wieder die Linie der gleichzeitigen Löslichkeit von NaCl und NaNO_3 ($C E D$).

Die neutrale Linie $A E B$ teilt jedes dieser beiden Kristallisationsfelder in ein saures Feld und in ein alkalisches Feld.

Um die Anordnung der zu besprechenden Teile im Raume des tetraedrischen Diagrammes anschaulicher darzustellen, wurde zuerst ein Tetraedermode'll aus Messingdraht angefertigt, welches dem auf einem Brette in Form eines gleichseitigen Dreiecks dargestellten

Plane entspricht. Die Anordnung der Punkte wie auf dem Tetraeder selbst, so auch im Innern des Tetraeders wurde durch Abtragen nach oben (senkrecht zur Ebene des auf dem Brette dargestellten Grundplanes) der Werte¹⁾ gefunden, welche proportional der Summe der Komponenten in den Molekülen sind, d. i. derjenigen Größe, welche übrigbleibt, wenn man von 100 die Summe der Wassermoleküle abzieht.

Aus Zinkblech wurden dem Plane entsprechende Kristallisationsflächen im Innern des Tetraeders ausgeschnitten, untereinander ver-

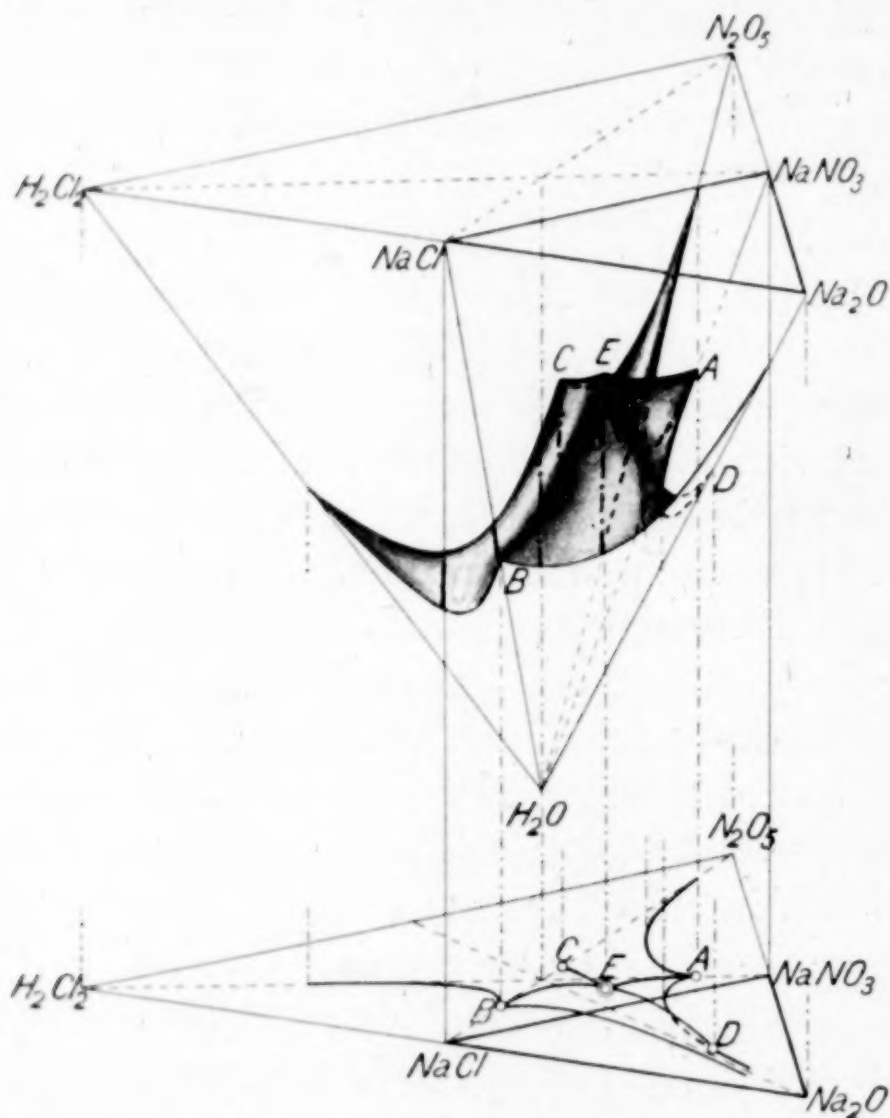


Fig. 2.

bunden und dann mit Gips und Emaillefarben bedeckt (vgl. die photographische Abbildung des Modells, Fig. 10).

Aber die den projektiven Plan des gegebenen quaternären Systems darstellende Zeichnung ergibt wahrscheinlich eine deutlichere Vorstellung von der Anordnung der Kristallisationsfelder im Tetraederraum und von deren Verhältnis zum Grundplan als das Modell. Daher beschreiben wir die Elemente dieses projektiven Planes (Fig. 2). Auf demselben sehen wir, daß vom eutonischen

¹⁾ Der Messingdrähte von entsprechender Länge.

Punkte aus (ähnlich wie vom Gipfel eines Gletscherberges Gletscherfelder herabsinken) nach allen Seiten und nach unten sich Kristallisationsfelder von NaCl und NaNO_3 erstrecken.

Diese Felder erscheinen eben als Felder des Ringens zweier Säuren, der Salz- und Salpetersäure, um das Natriumhydroxyd unter isothermischen Bedingungen.

Wie aus der Aufnahme des Modells und der Fig. 2 zu ersehen ist, sind diese Felder schon bei 25° in die Nitrathälfte des Tetraeders verschoben (teilt man den Raum des Tetraeders durch die Ebene H_2O , NaCl , N_2O_5 in zwei symmetrische Hälften): der eutonische Punkt (der bei 15° auf der Linie NaCl – H_2O liegt) erweist sich bei 25° schon nach rechts verschoben und liegt im Dreieck Na_2O , N_2O_5 , H_2O (vgl. auch den Grundplan).

Mit dem Ansteigen der Temperatur tritt dieser Punkt und nach demselben auch die Felder immer weiter und weiter in den Nitratteil des Tetraeders zurück (zugleich aufwärts steigend) und zeugt damit von einer immer größeren und größeren Eroberung der Base, des Natriumhydroxyds durch eine der ringenden Säuren, nämlich durch die Salpetersäure.¹⁾

Die im Tetraeder durch die Punkte H_2O , NaCl und NaNO_3 gezogene Ebene erscheint als Beispielsebene der rationellen Teilung des Tetraeders in eine drei- und vierseitige Pyramide von zugeordnetem Charakter: in dieser Ebene ordnen sich die neutralen Moleküle des NaCl und des NaNO_3 und auf beiden Seiten derselben die sauren und alkalischen Räume.

Der eutonische Punkt *E* und die singulären Punkte *A* und *B* liegen in dieser Ebene.

Der Gleichgewichtszustand des quaternären Systems läßt sich, wie wir sahen, durch das räumliche Diagramm „Zusammensetzungseigenschaft“, das Tetraeder ausdrücken. Aber die Löslichkeit des NaCl und NaNO_3 wurde nicht nur bei 25° , sondern auch bei 15° erforscht. Daher tritt die Notwendigkeit auf, diese Verschiebungen des Gleichgewichtes des quaternären Systems mit der Temperatur auszudrücken.

Hier ist es nötig, diejenigen Grundsätze zu verzeichnen, die bei der Darstellung von Gleichgewichts-Zustandsänderungen eines quaternären Systems mit der Temperaturänderung eine leitende Rolle spielen.

¹⁾ Darüber Ausführliches vgl. weiter unten.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 181.

Akademiker N. S. KURNAKOW hat in seiner inhaltstiefen Schrift „Die chemische Verbindung und der Raum“ die historischen und theoretischen Grundsätze der Lehre über den Zusammenhang der physikalisch-chemischen Umwandlungen des Stoffes mit den geometrischen Umgestaltungen des Raumes dargelegt.

Der Stoff und der Raum sind so eng miteinander verbunden, daß die geringsten Veränderungen im Zustande des Stoffes unverzüglich die entsprechenden Transformationen des Raumes hervorrufen.

Die Veränderung der Stoffeigenschaften verfolgen wir, indem wir in den Diagrammen „Zusammensetzungs-Eigenschaft“ die entsprechenden Veränderungen im Laufe der geometrischen Elemente, wie Punkte, Linien, Flächen und Volumina beobachten.

Die Gesetze der Diskontinuirlichkeit der Veränderungen und der Korrelation, der strengen Analogie zwischen Umwandlungen des Stoffes und geometrischen Umgestaltungen des Raumes weisen darauf hin, daß diese Korrelation nicht nur für binäre, ternäre und quaternäre Systeme, sondern auch für solche von höherer Kompliziertheit existieren müsse.

So z. B. fordern die quintuplen Systeme bei der Darstellung einen vierten Vektor, d. h. sie führen uns in den Raum der vierten Dimension. Systeme von noch größerer Kompliziertheit führen uns in Räume von noch höherer Dimension.

Solche vielkomponentige Systeme existieren in der Natur; man erinnere sich der salzigen Solen unserer Krimschen u. a. Seen. Diese Salzsolen, „Rapen“, enthalten in konzentriertem Zustande als Komponenten die Natrium-, Kalium-, Magnesium- (und Calcium-)salze der Schwefel-, Salz- und Bromwasserstoffsäure, also mindestens drei Säuren (falls die Kohlensäure ausgeschlossen) und vier Metalle. Die Erforschung dieser Gleichgewichte ist so weit vorgerückt, daß bald die Zeit herannaht, wo wir aus reellem Material die Eigenschaften vielkomponentiger Systeme aufzubauen und zu erforschen und diesen Systemen höchstwahrscheinlich einen geometrischen Ausdruck zu verleihen imstande sein werden.

In dieser Untersuchung aber begegnen wir der Notwendigkeit, die Gleichgewichtsänderung des quaternären Systems mit der Temperatur auszudrücken, d. h. die Bewegung des Tetraeders, eines geschlossenen Systems von drei Dimensionen, längs dem vierten Vektor — der Temperatur.

Gewöhnlich tragen wir in ternären Systemen bei der Untersuchung der Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen die Werte der Temperatur längs der Höhe des dreiseitigen Prismas ab, in dessen Base sich das dreieckige Diagramm Zusammensetzungs-Eigenschaft befindet, welches den Gleichgewichtszustand bei einer bestimmten Anfangstemperatur ausdrückt. In dieser Weise war von mir die isochorische singuläre Falte für das ternäre System $\text{Na}_2\text{O}-\text{N}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾ erzielt worden.

In gleicher Weise können wir den Gleichgewichtszustand bei der einen Temperatur nicht durch ein räumliches tetraedrisches Diagramm, sondern durch dessen Projektion auf die Ebene, den Plan, ausdrücken und zwei solcher Pläne (man könnte auch den dritten anführen, da das betreffende Material auch für 35° vorhanden, aber der dritte Plan würde nichts Wesentliches hinzufügen) in den temperaturproportionalen Abständen anordnen.

In dieser Weise erhalten wir zwei Durchschnitte eines nicht vollständigen Körpers von der vierten Dimension und das, was bei der Verschiebung eines Körpers der dritten Dimension (des Tetraeders) längs dem vierten Vektor entsteht, wird in dem gewöhnlichen räumlichen Diagramm „Zusammensetzungs-Eigenschaft“ dargestellt und unserem Verständnisse zugänglich gemacht.

Betrachten wir die zitierte Fig. 3, so ersehen wir, daß der eutonische Punkt bei der erwähnten Bewegung des Tetraeders die „eutonische Kante“ ($E E_1$) im Raume entstehen läßt.

Die singulären Punkte A und B entwerfen bei derselben Bewegung in demselben vierdimensionalen Raume die isochorischen singulären Raumkanten $A A_1$ und $B B_1$.

Die durch die Isothermen NaCl und NaNO_3 des oberen und unteren Dreiecks gezogenen Flächen entwerfen uns zwei isochorische singuläre Falten des NaCl und NaNO_3 .

Die durch die Linien der gleichzeitigen Kristallisation von NaCl und NaNO_3 gezogene Fläche $C E D C_1 E_1 D_1$ erscheint als Fläche, welche beide Salze bei Temperaturänderungen trägt, d. h. als „Fläche der gleichzeitigen Kristallisation“ dieser beiden Salze.

Zwischen den genannten Flügeln der singulären Falten und der Fläche der gleichzeitigen Kristallisation sind die „Kristallisationsvolumina von NaCl und NaNO_3 “ im Raume angeordnet, wobei die-

¹⁾ N. S. KURNAKOW und W. I. NIKOLAJEW, Singuläre Falte des Natriumnitrats. Zeitschr. f. phys. Chem. 1927.

selben in saure Volumina (linker Teil des Diagramms) dieser Salze und in alkalische Volumina (rechter Teil) teilbar sind.

Ziehen wir endlich eine Fläche durch die eutonische Kante EE_1 und die singulären Kanten AA_1 und BB_1 , so erhalten wir die neutrale Kristallisationsfläche entweder nur von NaCl , oder nur von NaNO_3 (in der eutonischen Kante beide Salze) in rein wäßrigen Lösungen. Diese Fläche erweist sich eben als Grenze der sauren und alkalischen Kristallisationsvolumina von NaNO_3 und ebensolcher von NaCl .

Auf diese Weise wird es nun klar, daß der quantitative Zusammenhang zwischen den Raumelementen, der durch die Gleichungen

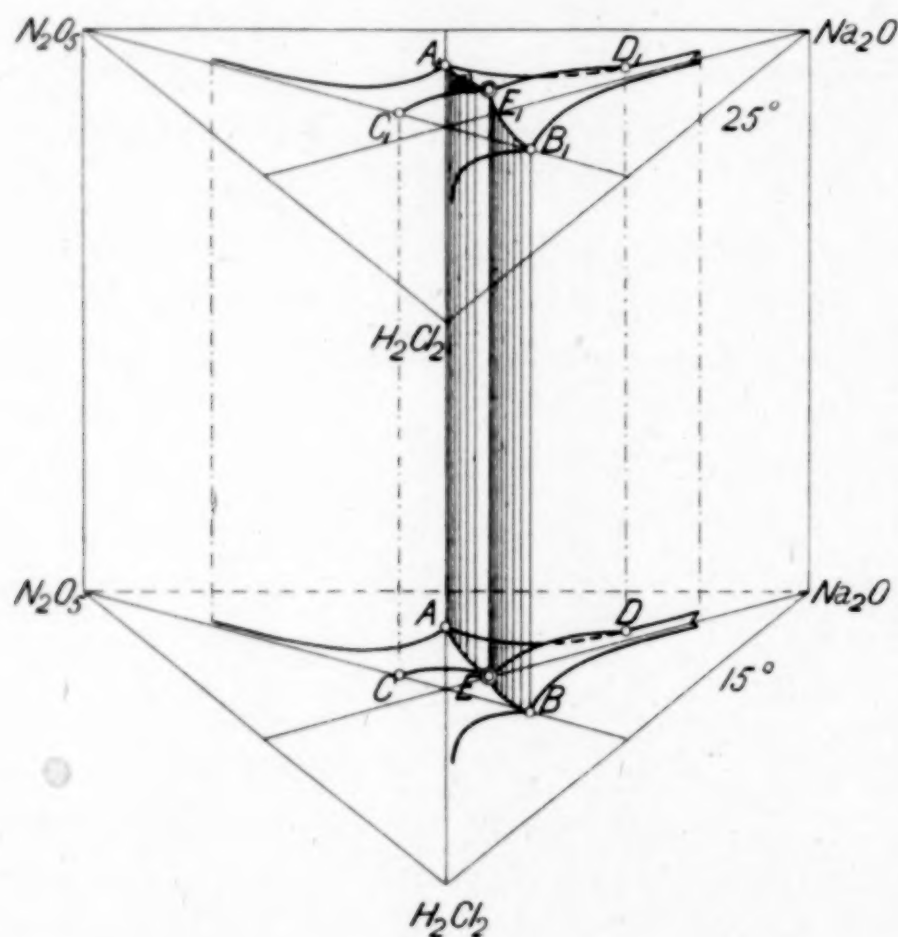


Fig. 3.

von SCHEFFLI, CAUCHY und EULER aufgestellt worden ist, als geometrisch erwiesen gilt, mit dem Hinweise auf die Verwandtschaft des vierdimensionalen Raumes mit den Räumen niedriger Dimensionen, da an demselben die Elemente der vorhergehenden Dimensionen teilnehmen, aber die Punkte (eutonische und singuläre) in Linien (eutonische und singuläre Kanten), die Linien (Isotherme) — in Flächen, die Flächen (Kristallisations-) — in Volumina umgestaltet werden.

Wenden wir uns nun einer genaueren Betrachtung zu, wie die Base NaOH zwischen zwei Säuren, nämlich Salz- und Salpetersäure,

bei polythermischen und isothermischen Gleichgewichten verteilt wird.

Teilen wir die Löslichkeitsdaten für NaCl und NaNO_3 , bei verschiedenen Temperaturen (vgl. Tabelle 2) und in Gewichtsprozenten ausgedrückt, durch die Molekulargewichte des Natriumchlorids und des Natriumnitrats und erfahren auf diese Weise die in den Lösungen enthaltenen Molekülmengen dieser Salze und wählen dann das Verhältnis der Moleküle NaCl und NaNO_3 zueinander, so erhalten wir folgende Reihe von Verhältnissen, die uns über die relative Verteilung des Natriumhydroxyds zwischen Salz- und Salpetersäure im Zusammenhange mit der Temperatursteigerung Aufschlüsse gewähren.

Tabelle 3.

T in $^{\circ}\text{C}$	Verhältnis in Molen $\text{NaCl} : \text{NaNO}_3$	T in $^{\circ}\text{C}$	Verhältnis in Molen $\text{NaCl} : \text{NaNO}_3$
15	$\frac{0,282}{0,279} = 1,01$	130	$\frac{0,067}{0,778} = 0,09$
25	$\frac{0,228}{0,370} = 0,62$	162	$\frac{0,070}{0,850} = 0,08$
35	$\frac{0,198}{0,425} = 0,46$	185	$\frac{0,082}{0,903} = 0,09$
72,6	$\frac{0,131}{0,580} = 0,21$	196	$\frac{0,106}{0,939} = 0,11$
100	$\frac{0,094}{0,685} = 0,13$	210	$\frac{0,126}{0,967} = 0,13$

Wir sehen, daß die bei 15° angegebene Relation $= 1,01$ ist, d. h. daß die Base zwischen beiden als gleich stark geltenden Säuren, deren „Avidität“ durch gleiche Zahlen 100 und 100 ausgedrückt wird, gleichmäßig verteilt ist.

Gehen wir aber nur zu 25° und höher über, so sehen wir, daß das Teilungsverhältnis der Base zwischen zwei Säuren anfängt sich scharf zu vermindern, und je höher die Temperatur, um desto bedeutender, indem es bei 162° das Minimum erreicht; weiterhin steigt es etwas, aber es hält sich ungefähr auf 0,1.

Wir beobachten somit, daß die Salpetersäure mit der Temperaturerhöhung immer mehr und mehr im Vergleiche zur Salzsäure die Base ergreift. Dieser Gedanke wird auch in der graphischen Darstellung dieser Verteilung des NaCl und NaNO_3 mit der Temperatur ausgedrückt (auf der Abszisse sind die Werte des NaNO_3 in Gewichtsprozenten, auf der Ordinate die des NaCl abgetragen).

Wir sehen, daß die Menge des NaNO_3 mit der Temperatur stetig wächst, die Menge des NaCl aber stetig sinkt bis auf ein Minimum, worauf dieselbe wieder etwas steigt.

Gehen wir nun von der polythermischen zur isothermischen Verteilung der Base zwischen denselben Säuren, aber im Zusammenhange mit einem Überschusse von freiem Alkali in der Lösung, oder der Summe von Säuren (Salz- und Salpetersäure) über.

Tabelle 4.

NaOH	Gewichtsprocente			Molekühlzahl		Teilungsverhältnis $\text{NaCl}/\text{NaNO}_3$
	NaCl	NaNO_3	H_2O	NaOH	H_2O	
0	13,34	31,47	55,19	0	3,06	0,62
1,06	12,66	30,71	55,57	0,026	3,08	0,60
2,71	10,78	30,23	56,18	0,068	3,12	0,52
5,08	9,26	29,16	56,50	0,127	3,14	0,46
8,17	7,43	27,42	56,98	0,204	3,17	0,39
18,21	3,37	20,75	57,67	0,455	3,20	0,23
20,87	2,61	19,02	57,50	0,522	3,19	0,20
25,24	1,61	15,47	57,68	0,631	3,20	0,15
31,71	0,16	11,78	56,35	0,793	3,12	0,01
38,45	0 (prakt.)	6,52	55,03	0,961	3,06	sehr gering

Betrachten wir die Daten dieser Tabelle 4, so bemerken wir dieselbe Gesetzmäßigkeit, wie bei der polythermischen Verteilung, nämlich: in dem Maße wie sich das freie Alkali in der Lösung ansammelt, sinkt auch ununterbrochen das Teilungsverhältnis der Base zwischen zwei Säuren, was davon zeugt, daß die Salpetersäure immer mehr und mehr im Vergleich zur Salzsäure das Alkali ergreift, und wenn die Lösung mit Natriumhydroxyd in einer Menge von 1,96 Mol. versetzt wird, so verschwindet praktisch das Natriumchlorid aus der Lösung.

Hier ist nebenbei zu bemerken, daß im ganzen Verlaufe des Ringens der Salz- und Salpetersäure um die Base, bei wachsendem Überschusse der letzteren, die Wassermenge in der Lösung sozusagen konstant bleibt, indem nur eine Veränderung in den Grenzen von 3,06—3,20 Mol. stattfindet.

Zum Ringen der Säuren um die Base gesellt sich der Kampf um das Wasser. Zieht man in Betracht, daß nach den Angaben von PICKERING von mehreren Hydratformen des Natriumhydroxyd bei 25° nur das Monohydrat desselben, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, existieren kann, so kann man sagen, daß der Kampf zweier Komponenten in der Lösung nur um 2 Mol. Wasser stattfindet.

Von Interesse ist, daß um noch geringere Mengen ein Kampf zweier Salze, NaCl und NaNO_3 , bei hohen Temperaturen stattfindet. Bei 210° in gesättigter wäßriger Lösung wetteifern 0,96 Mol NaNO_3 mit 0,02 Mol NaCl um 0,6 Mol Wasser, oder 9,6 Mol NaNO_3 und 0,2 Mol NaCl erweisen sich nur zwischen 6 Mol Wasser verteilt. Trotzdem bildet dieses eine Lösung.

Dieselbe Tatsache des Sieges der Salpetersäure über die Salzsäure wird auch in dem Falle beobachtet, daß in den Lösungen ein Überschuß von Salz- und Salpetersäure vorhanden ist.

Tabelle 5.

Die Summe der freien Säuren ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$) in Gewichtsproz.	Die Summe der Salze in Gewichtsproz.	Gewichtsproz. NaCl	Gewichtsproz. NaNO_3	Teilungsverhältnis $\text{NaCl}/\text{NaNO}_3$ bei 100°C
0	63,79	5,54	58,25	$\frac{0,094}{0,685} = 0,13$
6,87	58,53	3,34	55,19	$\frac{0,058}{0,649} = 0,09$
11,38	51,29	0 (prakt.)	51,29	$\frac{0 \text{ prakt.}}{0,603} = \text{sehr gering}$

Auch in diesem Falle, wie aus der Tabelle 5 zu ersehen ist, sinkt noch das Teilungsverhältnis der Base zwischen zwei Säuren, welches bei 100° die geringe Größe $= 0,13$ erreicht, sozusagen bis auf eine unendlich kleine Größe schon bei Zugabe von verhältnismäßig kleinen Mengen freier Säuren ($11,38\%$).

II. Das quaternäre System $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{N}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$.

In dem vorhergehenden quaternären System ist die Verteilung einer Base (NaOH) zwischen zwei Säuren (HCl und HNO_3) untersucht worden. In diesem System aber haben wir den umgekehrten Fall — die Verteilung einer Säure (HNO_3) zwischen zwei Basen (NaOH und KOH).

Zur Konstruktion der Kristallisationsfelder von NaNO_3 und KNO_3 (Felder des Ringens zweier Basen um eine Säure) waren außer der Isotherme der gleichzeitigen Löslichkeit beider Salpeter noch die Löslichkeitsisothermen jedes Salpeters im einzelnen nötig.

Das quaternäre System $\text{Na}_2\text{O}-\text{N}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$, das von N. S. KURNAKOW und W. NIKOLAJEW untersucht worden ist, ist bereits erwähnt worden.

Der saure Zweig des ternären Systems $K_2O-N_2O_5-H_2O$, d. h. die Löslichkeit des KNO_3 , ist schon von GROSCHUFF untersucht worden, leider aber bei 21° und nicht bei 25° .

Daher mußten mehrere Punkte für 25° wiederholt und ebenso der alkalische Zweig untersucht werden, d. h. die Löslichkeit des KNO_3 bei 25° unter dem Einflusse von überschüssigen Mengen KOH, welches der Lösung in folgerecht wachsenden Mengen zugefügt wurde.

Wie aus Fig. 4 zu ersehen ist, wiederholt die Isotherme bei 25° diejenige von GROSCHUFF bei 21° , indem dieselbe nur ein wenig erhöht über der letzteren verläuft. Diese Isothermen, die anfangs

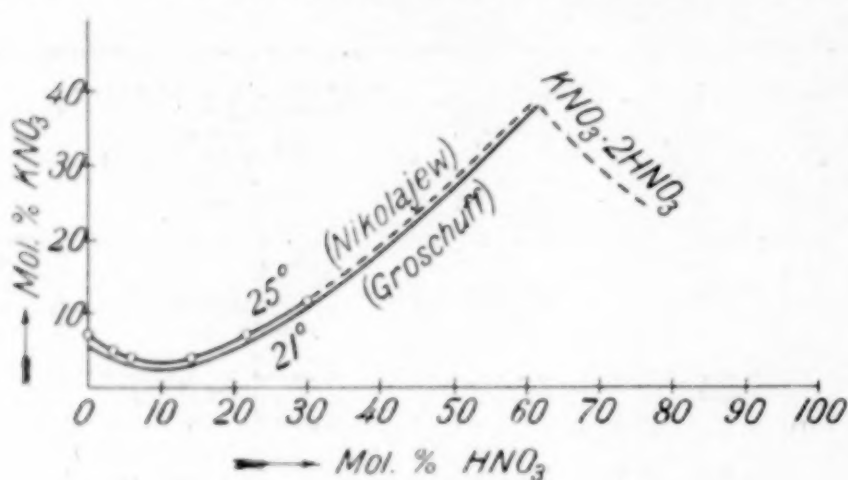


Fig. 4.

von einer unbedeutenden Abnahme der Löslichkeit des KNO_3 unter dem Einflusse der freien Salpetersäure zeugen, gehen bald in ansteigende Zweige über, d. h. sie zeugen von einer Zunahme der Löslichkeit und etwa bei

60% (mol.) HNO_3 wird ein neuer Zweig gebildet, welcher der Kristallisation des sauren Salzes $KNO_3 \cdot 2HNO_3$ entspricht.

Aber der alkalische Zweig der Löslichkeitsisotherme (25°) des KNO_3 verläuft gleichmäßig bis zum Punkte der gleichzeitigen Kristallisation von KNO_3 und KOH, und danach — ein unbedeutender Kristallisationszweig von KOH — zum Punkt D auf dem Grundplane (Fig. 6).

Die in der Tabelle 6 zusammengefaßten experimentellen Daten wurden auf dem gleichseitigen Dreiecke Zusammensetzungs-Eigenschaft angeordnet. Auf diese Weise wurde noch eine singuläre Falte des KNO_3 mit einem scharf ausgeprägten singulären Punkte und mit sich gegenseitig unter einem scharfen Winkel schneidenden Zweigen einer Isotherme (25° , vgl. Isotherme IV, Fig. 5) erhalten.

Diese Falte stellt das vierte Beispiel singulärer Falten dar, welche durch Neutralisation der stärksten Säuren (Salz- und Salpetersäure) durch die stärksten Basen (Kalium- und Natriumhydroxyd) gebildet werden.

Alle vier Löslichkeitsisothermen des NaCl, KCl, $NaNO_3$ und KNO_3 (ebenso auch die Isothermen des spez. Gew.) sind im Laboratorium des Chemischen Institutes der Akademie der Wissenschaften

Tabelle 6.

Gewichtsproz.		Molekulare Prozente					Bemerkungen
HNO ₃	KNO ₃	HNO ₃	KNO ₃	K ₂ O	N ₂ O ₅	H ₂ O	
A. Saurer Zweig (25°)							
0	27,87	0	6,44	3,22	3,22	93,56	{ Singulärer Punkt, Bodenphase KNO ₃
9,89	19,00	3,65	4,38	2,19	4,02	93,79	
16,68	15,27	6,31	3,60	1,80	4,95	93,25	
32,29	14,02	14,09	3,80	1,90	8,94	89,16	
42,57	17,15	21,90	5,48	2,74	13,69	83,57	
49,53	25,37	32,32	10,32	5,16	21,32	73,52	
B. Alkalischer Zweig (25°)							
KOH		KOH					{ Bodenphase KNO ₃
5,11	20,36	2,05	4,53	3,29	2,27	94,44	
12,25	13,31	4,86	2,94	3,60	1,47	94,63	
17,38	9,59	6,95	2,13	4,54	1,06	94,40	
29,65	4,60	12,49	1,07	6,78	0,54	92,68	
39,82	2,49	18,02	0,63	9,33	0,32	90,35	
49,79	1,14	24,50	0,30	12,40	0,15	87,45	{ Punkt gleichzeitiger Löslichk. KNO ₃ + KOH
50,85	1,05	25,25	0,28	12,77	0,14	87,09	
54,18	0	27,50	0	13,75	0	86,25	

unter der Leitung von Akad. N. S. KURNAKOW von seinen Mitarbeitern T. A. GENKE (erste Isotherme), B. A. MUROMZEW (zweite) und W. I. NIKOLAJEW (dritte und vierte) untersucht worden.

N. S. KURNAKOW hat schon in einer Arbeit von 1912¹⁾ gezeigt, daß eine bestimmte chemische Verbindung eine Phase ist, die durch einen singulären Punkt bezeichnet und dem Gesetze der konstanten und rationalen Proportionen untergeordnet ist. Ihre Zusammensetzung ist bei Änderung der Gleichgewichtsfaktoren invariant.

In der Tat, auf allen Isothermen der ternären Systeme (vgl. Fig. 5) sehen wir nur einen Punkt (singulären), einen, ohne geringsten Überschuß von basischen oder sauren Komponenten, neutralen Punkt, in dem das Verhältnis der Komponenten ganz genau = 1 : 1 ist, d. h. dem Gesetze der konstanten und rationalen Proportionen entspricht.

Folglich stellt nur die dem singulären Punkte entsprechende Zusammensetzung eine bestimmte chemische Verbindung dar.

Diese Zusammensetzung, eine bestimmte chemische Verbindung, läßt keinen variablen Wert zu, weil dieselbe nur einem einzigen (singulären) Punkte entspricht.

Auf der Fig. 5 sind alle vier Isothermen zusammengestellt, bei deren Vergleich ein interessanter Zusammenhang zwischen der Winkel-

¹⁾ N. S. KURNAKOW, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49 (1912), 1964.

größe der synklinalen Falte und dem Löslichkeitswerte des entsprechenden Salzes auftaucht.

Das Natriumnitrat löst sich bei 25° in der größten Menge von 47,78 Gewichts-%, aber der derselben entsprechende scharfe Winkel der Synklinale ist der kleinste.

Die Löslichkeiten von NaCl und KCl sind fast gleichwertig (26,74% und 26,62%), und die geringsten, aber die denselben ent-

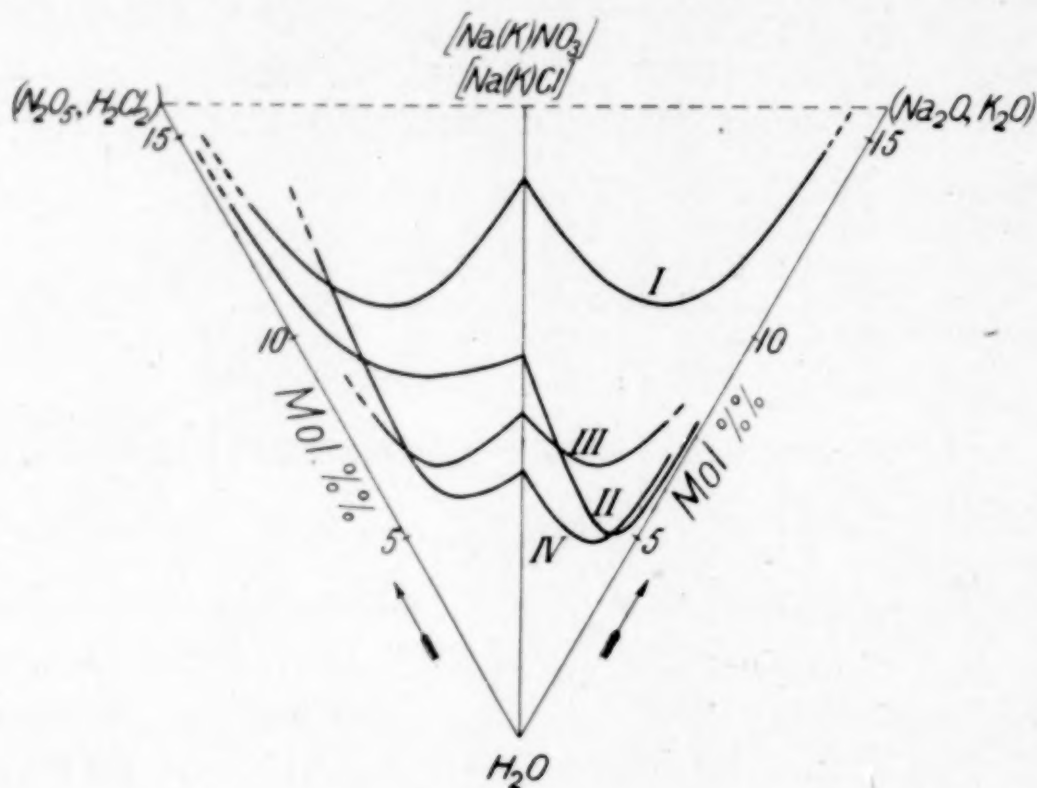


Fig. 5.

sprechenden Winkel der Synklinale sind die größten und auch fast gleichwertig.

Die Löslichkeit des KNO_3 besitzt einen intermediären Wert (27,87%), dementsprechend auch die Winkelgröße der Synklinale.

Vorläufig ist es schwer zu sagen, in welchem Grade diese Abhängigkeit des Synklinalewinkels von der Löslichkeitsgröße funktionell ist. In Zukunft wird auch diese Frage aufgeklärt werden.

Betrachten wir nun die Linien der gleichzeitigen Löslichkeit zweier Salpeter, $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$, so haben wir zu allererst folgenden regelmäßigen Zusammenhang zwischen den in die Lösung gebrachten Salpetersäuremengen und dem summaren Salpetergehalte der Lösung zu vermerken.

Bei Zugabe von 2,73% (mol.) HNO_3 zur Lösung nimmt die Summe der molaren Prozente $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ von 22,70% bis auf 19,63%, d. i. um 3,07% (mol.) ab.

Bei Zugabe von 5,48% (mol.) HNO_3 zur Lösung nimmt die summare Löslichkeit zweier Salpeter um $(22,70 - 16,53 =) 6,17\%$ ab.

Tabelle 7.

Die Linien der gleichzeitigen Kristallisation von $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ bei 25° .

Gewichtsproz.			Molarprozent				Molsumme ($\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$) auf 100 Mol Lös.	Bodenphasen	Be- merkung
HNO_3	KNO_3	NaNO_3	K_2O	Na_2O	N_2O_5	H_2O			
A. Salpetersaurer Zweig									
0	19,17	40,25	3,24	8,11	11,35	77,30	22,70	$\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$	Eutoni- kum
5,20	17,68	35,26	2,91	6,91	11,18	79,00	19,63	„	
10,66	16,04	30,01	2,56	5,71	11,01	80,72	16,53	„	
16,17	15,74	23,64	2,46	4,38	10,89	82,27	13,68	„	
21,18	16,06	19,24	2,52	3,60	11,47	82,41	12,24	„	
32,65	16,70	11,20	2,75	2,18	13,54	81,53	9,84	„	
38,98	16,74	7,15	2,82	1,44	14,79	80,95	8,50	$\text{KNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3$	
42,61	11,68	5,75	1,87	1,09	13,93	83,11	5,90	„	
54,04	6,52	4,10	1,09	0,83	16,53	81,55	3,85	„	
58,62	3,48	3,82	0,55	0,77	17,36	81,22	1,65	„	
62,59	1,02	3,32	0,17	0,68	18,12	81,03	1,71	„	
B. Alkalischer Zweig (mit NaOH)									
NaOH									
1,77	16,60	38,70	2,69	8,19	10,15	78,97	—	$\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$	
4,33	13,84	35,75	2,11	8,19	8,62	81,08	—	„	
7,04	11,46	32,68	1,67	8,27	7,34	82,72	—	„	
8,20	10,56	31,63	1,51	8,38	6,91	83,20	—	„	
14,75	6,47	23,67	0,84	8,57	4,52	86,07	—	„	
28,53	3,34	10,29	0,41	10,23	1,88	87,48	—	„	
31,87	3,29	7,64	0,39	10,81	1,49	87,31	—	„	
40,43	5,20	3,14	0,65	13,33	1,11	84,91	—	„	
C. Alkalischer Zweig (mit KOH)									
KOH									
1,19	15,65	41,57	2,95	8,20	10,80	78,05	—	$\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$	
2,84	10,48	43,60	2,50	8,37	10,05	79,08	—	„	
4,58	6,86	43,22	2,33	8,00	9,06	80,61	—	„	
7,35	3,12	42,48	2,20	6,78	7,20	83,83	—	„	
10,54	0	40,40	2,37	5,97	5,97	85,69	—	„	

Das Verhältnis der zugefügten Salpetersäuremengen beträgt $\frac{5,48}{2,73} = 2,01$, das Verhältnis der summarischen Löslichkeitsabnahmen $\frac{6,17}{3,07} = 2,01$, d. h. es existiert eine direkte Proportionalität zwischen den Salpetersäuremengen und den durch dieselben hervorgerufenen summarischen Löslichkeitsabnahmen zweier Salpeter.

In gleicher Weise rufen 8,11% (mol.) HNO_3 eine summarische Löslichkeitsabnahme von $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ um 9,02% (mol.) hervor. Wieder haben wir die Verhältnisse:

$$\frac{8,11}{2,73} = 2,97 \quad \text{und} \quad \frac{9,02}{3,07} = 2,93.$$

Diese Erscheinung wird bis zu 10,71% (mol.) oder bis 21,18 Gew.-% Salpetersäure beobachtet, wo schon eine Differenz zwischen den genannten Verhältnissen anfängt zu bestehen:

$$\frac{10,71\% \text{ mol. HNO}_3}{8,11\% \text{ mol. HNO}_3} = 1,32 \quad \text{und} \quad \frac{10,46}{9,02} = 1,16 \text{ usw.}$$

Teilen wir nun, wie in dem vorhergehenden quaternären Systeme, die Gewichtsprocente von HNO_3 , KNO_3 und NaNO_3 durch deren Molekulargewichte und nehmen das Verhältnis zwischen den Mengen des Natrium- und Kaliumsalpeters, in Zahlen der in den Lösungen enthaltenen Moleküle ausgedrückt, so erhalten wir eine Verhältnissreihe, die uns Aufschlüsse gewährt, wie eine Säure (Salpeter-) zwischen zwei Basen (NaOH und KOH), welche laut der Aviditätstabelle als zwei gleich starke Basen gelten, verteilt wird.

Tabelle 8.

HNO_3	$\frac{\text{NaNO}_3}{\text{KNO}_3}$ bei 25°	HNO_3	$\frac{\text{NaNO}_3}{\text{KNO}_3}$ bei 25°
1. 0	$\frac{0,474 \text{ M.}}{0,189 \text{ M.}} = 2,51$	7. 0,619 M.	$\frac{0,084 \text{ M.}}{0,165 \text{ M.}} = 0,51$
2. 0,082 M.	$\frac{0,415 \text{ M.}}{0,175 \text{ M.}} = 2,38$	8. 0,676 M.	$\frac{0,067 \text{ M.}}{0,115 \text{ M.}} = 0,58$
3. 0,169 M.	$\frac{0,353 \text{ M.}}{0,158 \text{ M.}} = 2,23$	9. 0,857 M.	$\frac{0,048 \text{ M.}}{0,064 \text{ M.}} = 0,75$
4. 0,257 M.	$\frac{0,278 \text{ M.}}{0,155 \text{ M.}} = 1,79$	10. 0,930 M.	$\frac{0,045 \text{ M.}}{0,034 \text{ M.}} = 1,32$
5. 0,336 M.	$\frac{0,226 \text{ M.}}{0,158 \text{ M.}} = 1,43$	11. 0,978 M.	$\frac{0,039 \text{ M.}}{0,010 \text{ M.}} = 3,90$
6. 0,518 M.	$\frac{0,132 \text{ M.}}{0,165 \text{ M.}} = 0,80$		

Wir sehen, daß bei 25° die Base NaOH , welche von Anfang an 2,5mal mehr Salpetersäure im Vergleich zum Kaliumhydroxyd ergriffen hatte, in dem Maße der Zugabe von freier Salpetersäure die Fähigkeit verliert, die letztere zu binden, und daß das Teilungsverhältnis sinkt und bei einer Zugabe von etwa 0,5 Mol Salpetersäure eine Gleichheit erreicht.

Weiter, bis (etwa) 0,9 Mol HNO_3 , wird die umgekehrte Erscheinung, ein größeres Ergreifen der Salpetersäure durch Kaliumhydroxyd als durch Natriumhydroxyd, beobachtet. Diese Erscheinung steht allem Anscheine nach im Zusammenhange mit der Bildung des sauren Salzes $\text{KNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$, angefangen von bestimmten hohen Konzentrationen der Salpetersäure in der Lösung.

Gehen wir nun zur Betrachtung der Verteilung von Salpetersäure zwischen zwei Basen in dem Falle, daß die Lösung einen Überschuß von Natriumhydroxyd enthält, über.

Menge des freien NaOH	Verhältnis $\frac{\text{NaNO}_3}{\text{KNO}_3}$	Menge des freien NaOH	Verhältnis $\frac{\text{NaNO}_3}{\text{KNO}_3}$
1. 0,044 M.	2,77	5. 0,369 M.	4,41
2. 0,108 M.	3,10	6. 0,713 M.	3,67
3. 0,176 M.	3,40	7. 0,797 M.	2,81
4. 0,205 M.	3,58	8. 1,01 M.	0,72

Die Teilungsverhältnisse zeigen, daß die Anwesenheit von überschüssigem Natriumhydroxyd anfangs günstig die Anhäufung in der Lösung von Natriumnitrat im Vergleich zu Kaliumnitrat beeinflußt, indem dieselbe ihr Maximum erreicht; danach findet der umgekehrte Prozeß statt: das Kaliumhydroxyd fängt immer mehr und mehr an, Salpetersäure zu ergreifen und bei hohen Konzentrationen von freiem Alkali (NaOH) strebt die Verteilung der Salpetersäure zwischen beiden Basen zur Gleichheit hin.

Das Natriumhydroxyd, welches Avidität zu Wasser besitzt (bedeutende Hydratations- und Lösungswärmen), erweist einen größeren einschränkenden Einfluß auf den Gehalt des Natriumnitrats im Wasser, als auf Kaliumnitrat.

Von großem Interesse erscheint die Tabelle der Salpetersäureverteilung zwischen zwei Basen im Falle der Anwesenheit in Lösung eines Überschusses von freiem KOH.

Menge des freien KOH	Verhältnis $\frac{\text{NaNO}_3 \text{ M.}}{\text{KNO}_3 \text{ M.}}$	Menge des freien KOH	Verhältnis $\frac{\text{NaNO}_3 \text{ M.}}{\text{KNO}_3 \text{ M.}}$
1. 0,021 M.	$\frac{0,489}{0,155} = 3,15$	4. 0,131 M.	$\frac{0,500}{0,031} = 16,13$
2. 0,051 M.	$\frac{0,513}{0,104} = 4,93$	5. 0,188 M.	$\frac{0,475}{\text{prakt. 0}} = 0$
3. 0,081 M.	$\frac{0,508}{0,067} = 7,58$		

Beachtet man den Zähler der Verhältnisse, so ersieht man, daß derselbe fast konstant (etwa 0,5 Mol NaNO_3) bleibt, die Mengen des Kaliumnitrats aber katastrophisch aus der Lösung schwinden, wenn verhältnismäßig unbedeutende Mengen von freiem Kaliumhydroxyd zugefügt werden.

Es wird ein einseitiger Einfluß von Alkali (KOH) auf die Löslichkeitsabnahme des KNO_3 mit dem gemeinsamen Kation beobachtet, während das NaNO_3 fast unberührt bleibt.

Bei 0,188 Mol freiem KOH verschwindet das KNO_3 aus der Lösung sozusagen vollständig.

Der Gleichgewichtszustand des quaternären Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{N}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ ist auf dem Grundplane (Fig. 6) dargestellt, welcher die Projektion des als räumliches Diagramm gewählten Tetraeders darstellt: Zusammensetzungs-Eigenschaft für ein vierkomponentiges System, wobei zwecks der Konstruktion des Grundplanes und der Anordnung der Punkte des quaternären Systems auf demselben ebenso verfahren wurde, wie bei dem obenerwähnten System: $\text{Na}_2\text{O}-\text{N}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{Cl}_2-\text{H}_2\text{O}$.

Zwischen der Löslichkeitsisotherme des NaNO_3 mit dem singulären Punkte *A* und der Isotherme der gleichzeitigen Löslichkeit

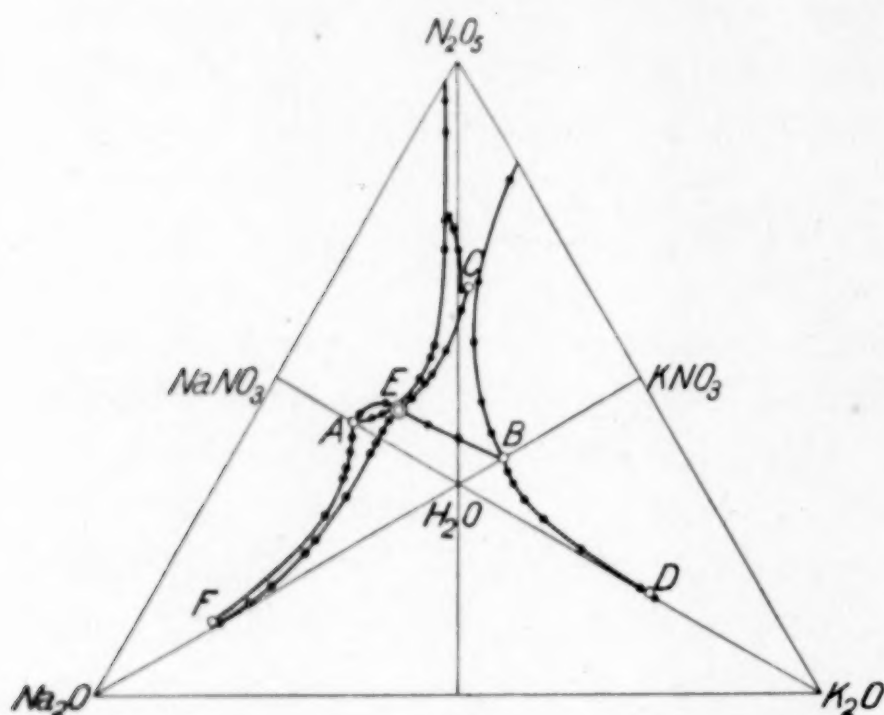


Fig. 6.

zweier Salpeter mit dem eutonischen Punkte *E* liegt ein enges Feld des Natriumsalpers, und zwischen der Löslichkeitsisotherme des KNO_3 und derselben Isotherme der gleichzeitigen Löslichkeit ein viel breiteres Feld des Kaliumsalpers.

Wie aus dem Grundplane (und dem projektiven) zu ersehen ist, befindet sich wie

das Natriumsalpeterfeld, so auch der bedeutendste Teil des Kristallisationsfeldes von Kaliumsalpeter in der Natriumnitrathälfte des Planes (und des Tetraeders), was von einem Siege, bei der gegebenen Temperatur (25°), des NaOH über das KOH im Kampfe um die Salpetersäure zeugt.

Auf der Zeichnung (Fig. 7) von der photographischen Abbildung des Modelles¹⁾ sind vier Kristallisationsfelder zweier Salpeter zu sehen (zwei alkalische zum Beschauer gewandt, und zwei saure hinter der neutralen Linie [und Ebene] *A E B*), die vom eutonischen Punkte *E* aus hinablaufen.

Zwecks deutlicher Vorstellung darf nicht außer acht gelassen

¹⁾ Erfahrungsgemäß liefert die Zeichnung eine deutlichere Vorstellung von der Korrelation der Kristallisationsfelder und läßt das Vermerken von Details zu, die auf der photographischen Abbildung nicht zu sehen sind, z. B. erlaubt die Zeichnung, das Feldstück *A E C* zu sehen.

werden, daß die singulären Punkte *A* und *B* auf den Seiten des Tetraeders und das Eutonikum *E* im Innern desselben liegt.

Die Linie *A E B* auf dem Grundplane wie auch auf dem tetraedrischen Diagramm erscheint als neutrale Kristallisationslinie entweder des Natriumnitrats (das Stück *A E*) oder des Kaliumnitrats (*E B*). Im eutonischen Punkte *E* kristallisieren beide Salpeter aus der neu-

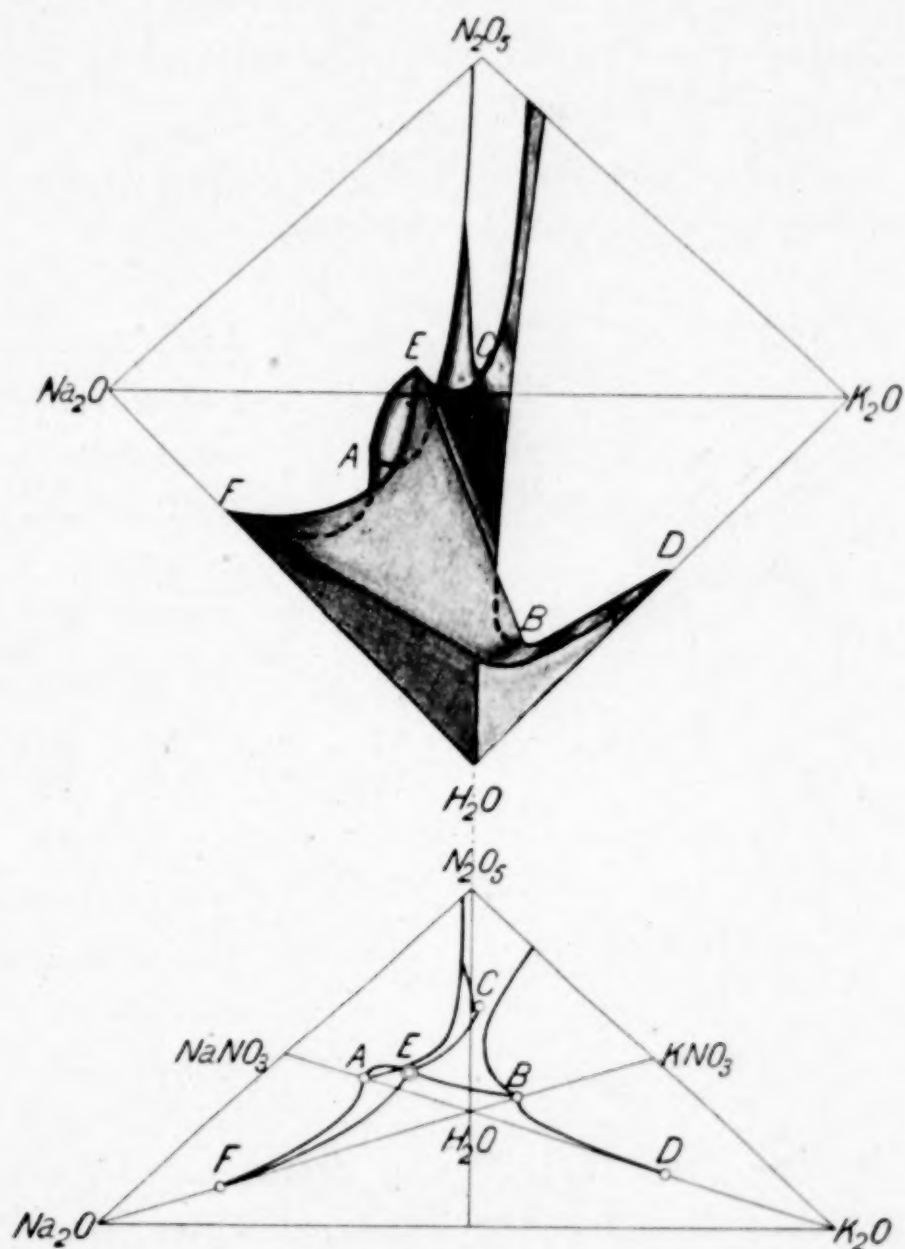


Fig. 7.

tralen wäßrigen Lösung und die Summe der Salze in der Lösung erreicht den maximalen Wert.

Diese neutrale Linie teilt das Kristallisationsfeld des NaNO_3 in zwei Felder: ein alkalisches (*F A E*) — unter dem Einflusse des NaOH — und ein saures (*A E C*— N_2O_5) unter dem Einflusse der HNO_3 .

In ähnlicher Weise wird das Kaliumnitratfeld in ein alkalisches (*F E B D*) und in ein saures (*B E C*) geteilt.

III. Das quaternäre System $K_2O-N_2O_5-H_2Cl_2-H_2O$.

Dieses System ist von mir in Gemeinschaft mit N. S. DOUBROWSKAJA untersucht worden und stellt ein dem ersten in dieser Arbeit beschriebenen Systeme $Na_2O-N_2O_5-H_2Cl_2-H_2O$ analoges dar.

Es wurde die gleichzeitige Löslichkeit des KCl und KNO_3 unter isothermischen und polythermischen Bedingungen in neutralen, wie auch in sauren und alkalischen Lösungen untersucht. Außerdem wurde der Einfluß von Zugabe eines der genannten Salze auf die Löslichkeit des anderen studiert.

In der folgenden Tabelle sind die experimentellen Ergebnisse der Untersuchung dieses Systems zusammengestellt.

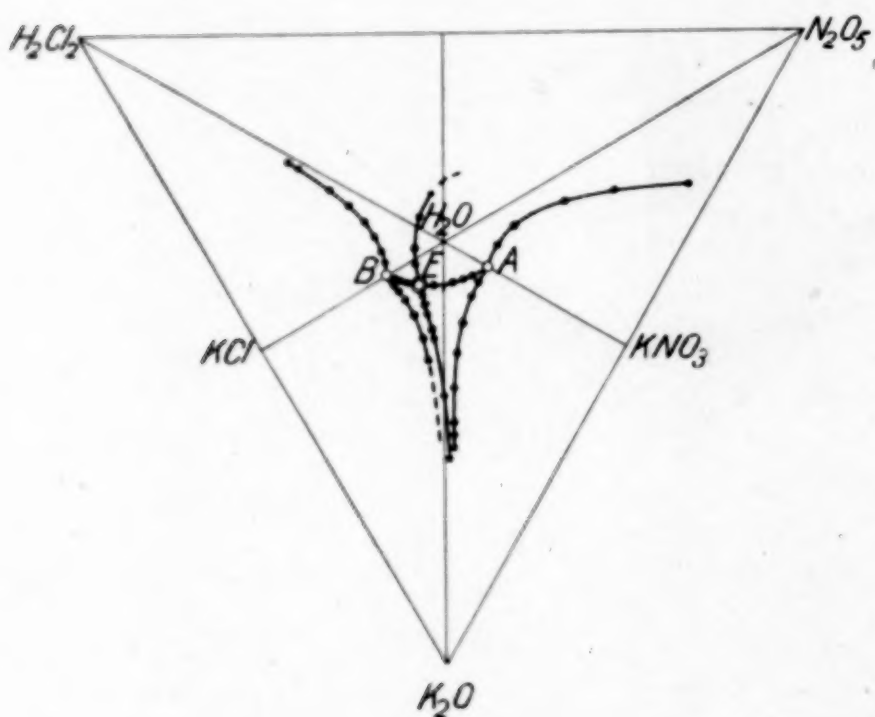


Fig. 8.

Beim Auftragen der Isotherme der gleichzeitigen Löslichkeit und der Löslichkeit des KCl und KNO_3 , einzeln genommen, auf den wie früher die Projektion des Tetraeders darstellenden Grundplan (Fig. 8), entdecken wir auch hier zwei Kristallisationsfelder, des KCl und KNO_3 , welche sich in je zwei Hälften teilen: in eine saure und in eine alkalische.

Der projektive Plan (vgl. Fig. 9) ergibt eine Vorstellung von der räumlichen Anordnung dieser Felder, die von dem höchsten im salzsauren Teile des Tetraeders gelegenen eutonischen Punkte aus hinablaufen.

Die Anordnung der Felder des KCl und ungefähr des halben Feldes von KNO_3 im salzsauren Teile des Tetraeders spricht schon gleich dafür, daß bei 25° im Kampfe um die Base (KOH) die Salzsäure den Sieg davonträgt.

Wir können diese Erscheinung viel ausführlicher verfolgen, indem wir das Verhältnis H_2Cl_2/N_2O_5 wie in neutralen Lösungen bei polythermischer Verteilung der Base zwischen zwei Säuren, so auch bei isothermischer Verteilung in sauren und alkalischen Lösungen

in dem Maße, als die Lösungen immer mehr und mehr an Säuren oder an Alkali angereichert werden.

Aus der Tabelle der polythermischen Verteilung ist zu ersehen, daß ungefähr bis 50° das KCl in den Lösungen im Vergleich zu KNO_3 die Oberhand hat. Nach eingetretener Gleichheit in der Verteilung der Base zwischen zwei Säuren (etwa bei 50°) nimmt die Salpeter-

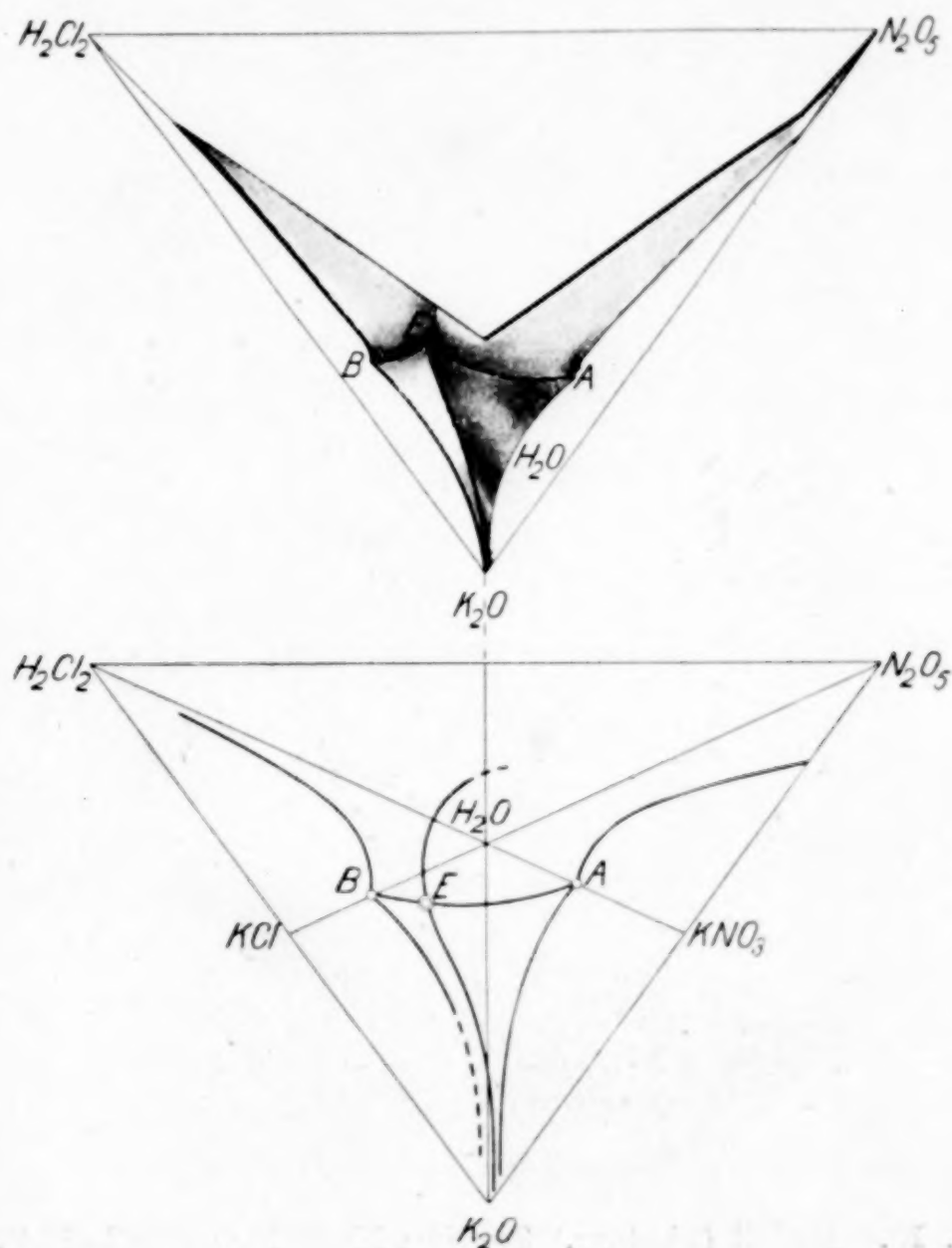


Fig. 9.

säure schon die Überhand und in den Lösungen ist das KNO_3 vorherrschend.

Gehen wir nun zur isothermischen Verteilung der Base (KOH) zwischen Salz- und Salpetersäure (vgl. die Tabelle der Verhältnisse) über, so können wir auch hier konstatieren, daß je nach der Anhäufung in den Lösungen von freiem Alkali oder der Summe von Säuren ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$), das Übergewicht allmählich auf die Seite der Salpetersäure neigt, aber der Lösung muß nicht weniger als

37,72 Gew.-% freies KOH hinzugefügt werden, damit endlich eine Gleichheit in der Verteilung der Base zwischen zwei Säuren eintrete; in sauren Lösungen muß mehr als 20,88% Salpetersäure (frei und gebunden) vorhanden sein.

Beim Vergleich des gegebenen quaternären Systems $K_2O-N_2O_5-H_2Cl_2-H_2O$ mit dem analogen System (zuerst beschriebenen) Na_2O-

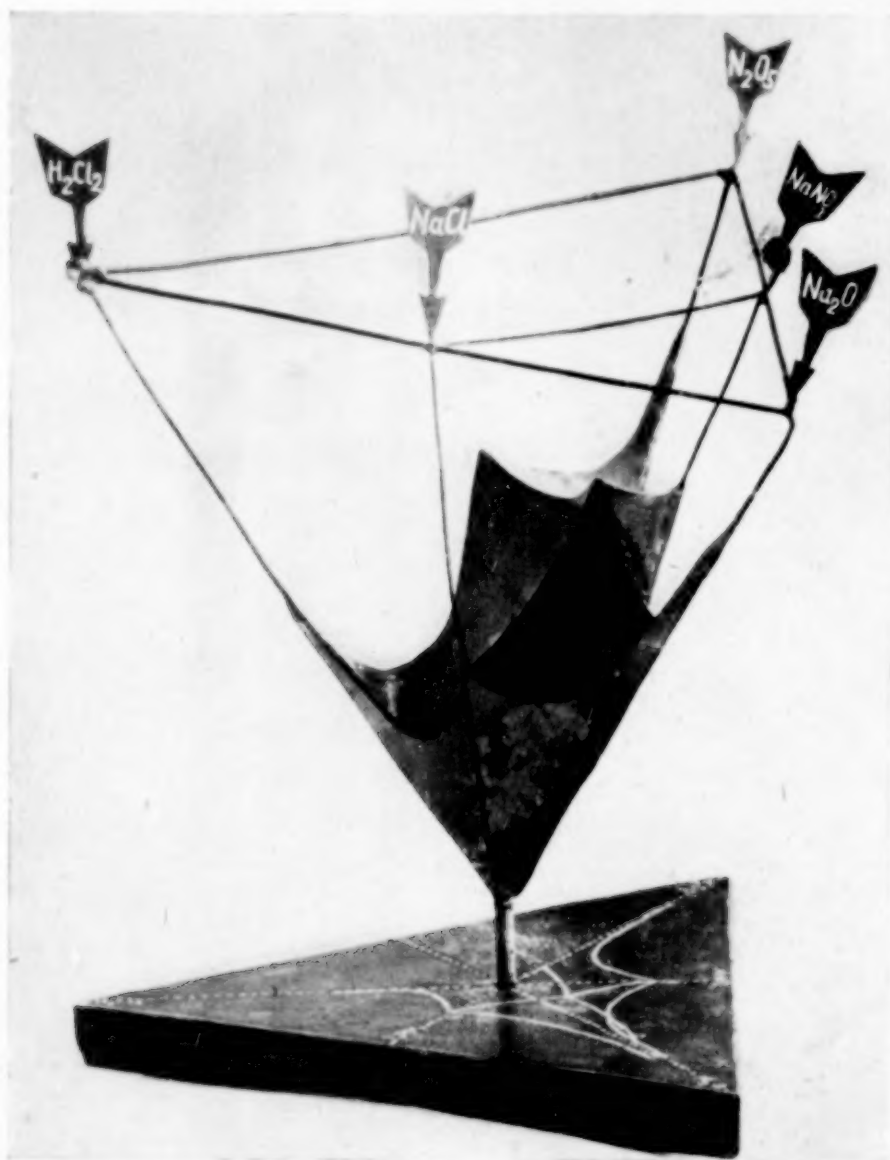


Fig. 10. Modell (Photogr.) System: $Na_2O-N_2O_5-H_2Cl_2-H_2O$.

$N_2O_5-H_2Cl_2-H_2O$ sind folgende Eigentümlichkeiten desselben zu vermerken:

1. Während im gegebenen System eine gleiche Verteilung in neutralen Lösungen erst bei 50° eintritt (unter 50° siegt die Salzsäure, oberhalb 50° die Salpetersäure), so trifft im analogen quaternären System $Na_2O-N_2O_5-H_2Cl_2-H_2O$ die gleiche Verteilung früher ein, nämlich schon bei 15° .

2. Bei 25° muß der Lösung des gegebenen Kaliumsystems eine bedeutende Menge freies Alkali (37,27 Gew.-%) oder Salpetersäure beigegeben werden, damit endlich eine gleiche Verteilung des KOH

zwischen zwei Säuren eintrifft; im quaternären Natriumsystem bestimmen die kleinsten Mengen von freiem NaOH oder freien Säuren die Übermacht im Kampfe um die Base auf seiten der Salpetersäure (nicht nur bei 25°, sondern sogar bei 15°).

Tabelle 9.

Das Teilungsverhältnis auf der Löslichkeitspolytherme von $\text{KCl} + \text{KNO}_3$.

T in °C	$\frac{\text{H}_2\text{Cl}_2}{\text{N}_2\text{O}_5}$	T in °C	$\frac{\text{H}_2\text{Cl}_2}{\text{N}_2\text{O}_5}$
0,2	4,42	60	0,73
17	2,76	80	0,45
25	2,01	100	0,38
40	1,32		

Das Teilungsverhältnis

auf dem sauren Zweige (25° C)				auf dem alkalischen Zweige (25° C)			
$\frac{\text{H}_2\text{Cl}_2}{\text{N}_2\text{O}_5}$				$\frac{\text{H}_2\text{Cl}_2}{\text{N}_2\text{O}_5}$			
1.	$\frac{3,93}{1,95}$	=	2,01	1.	$\frac{3,61}{1,72}$	=	2,10
2.	$\frac{3,92}{1,81}$	=	2,16	2.	$\frac{3,16}{1,54}$	=	2,05
3.	$\frac{4,08}{1,77}$	=	2,30	3.	$\frac{2,88}{1,40}$	=	2,05
4.	$\frac{4,57}{2,18}$	=	2,10	4.	$\frac{2,43}{1,21}$	=	2,01
5.	$\frac{5,18}{4,30}$	=	1,20	5.	$\frac{1,69}{0,92}$	=	1,84
6.	$\frac{2,69}{5,53}$	=	0,49	6.	$\frac{1,38}{0,74}$	=	1,89
				7.	$\frac{0,37}{0,37}$	=	1,00

Tabelle 10.

Isotherme der gleichzeitigen Löslichkeit von $\text{KCl} + \text{KNO}_3$.

Gewichtsprocente				Molprocente				Bodenphase
Cl'	K'	N ₂ O ₅	H ₂ O	K ₂ O	H ₂ Cl ₂	N ₂ O ₅	H ₂ O	
A. Saurer Zweig (25°)								
10,07	17,24	7,80	—	5,88	3,93	1,95	88,24	KCl + KNO ₃
11,06	13,68	7,75	—	4,40	3,92	1,81	89,87	„
11,76	11,52	7,84	—	3,62	4,08	1,77	90,53	„
13,60	6,09	9,87	—	1,84	4,57	2,18	91,41	„
14,21	4,65	17,90	—	1,53	5,18	4,30	88,99	„
7,48	4,61	23,35	—	1,51	2,69	5,53	90,27	„

Tabelle 10 (Fortsetzung).

B. Alkalischer Zweig (25°).

Gewichtsprozent				Molprozent				Bodenphase
KOH	KCl	KNO ₃	H ₂ O	K ₂ O	H ₂ Cl ₂	N ₂ O ₅	H ₂ O	
2,10	20,44	13,27	64,19	5,80	3,61	1,72	88,87	KCl + KNO ₃
5,07	18,11	11,98	64,84	5,87	3,16	1,54	89,43	„
7,26	16,58	10,91	65,25	5,94	2,88	1,40	89,78	„
10,56	14,23	9,52	65,69	6,06	2,43	1,21	90,30	„
17,48	9,82	7,13	65,57	6,58	1,69	0,92	90,81	„
20,72	8,04	5,88	65,36	6,84	1,38	0,74	91,04	„
37,72	1,94	2,72	57,62	10,17	0,37	0,37	89,09	„
49,94	0,72	2,06	47,28	14,89	0,16	0,32	84,63	„

Polytherme der gleichzeitigen Löslichkeit von KCl + KNO₃.

Gewichtsprozent				Molprozent				Bodenphase
T°	KCl	KNO ₃	H ₂ O	K ₂ O	N ₂ O ₅	H ₂ Cl ₂	H ₂ O	
0,2	20,44	6,38	73,18	3,96	0,73	3,23	92,08	KCl + KNO ₃
17	22,23	11,00	66,76	5,19	1,38	3,81	89,62	„
25	21,94	14,72	63,34	5,88	1,95	3,93	88,24	„
40	21,28	21,98	56,74	7,37	3,17	4,20	85,26	„
60	18,56	34,12	47,32	10,03	5,78	4,25	79,94	„
80	15,47	46,29	38,24	14,12	9,71	4,41	71,76	„
100	14,96	53,88	31,16	17,48	12,67	4,81	65,04	„

Löslichkeit des KCl unter dem Einflusse von KNO₃ und umgekehrt (25°).

Singul. P. KCl	26,50	—	73,50	4,17	0	4,17	91,66	KCl
	25,05	4,30	70,65	4,59	0,51	4,08	90,82	„
	23,75	7,92	68,33	4,95	0,97	3,98	90,10	„
	22,95	11,41	65,64	5,47	1,48	3,99	89,06	„
Eutonikum	21,94	14,72	63,34	5,88	1,95	3,93	88,24	KCl + KNO ₃
	15,64	17,20	67,16	4,85	2,17	2,68	90,30	KNO ₃
	10,65	19,82	69,53	4,19	2,43	1,76	91,62	„
	6,74	22,30	70,96	3,77	2,68	1,09	92,46	„
Singul. P. KNO ₃	4,50	24,02	71,48	3,59	2,86	0,73	92,82	„
	0	27,86	72,14	3,30	3,30	0	93,40	„
								„

Hieraus folgt, daß der Kampf der Salpetersäure mit Salzsäure um die Base bei Ersatz des NaOH durch KOH erschwert wird. Es werden viel härtere Bedingungen nötig: eine viel höhere Temperatur und viel höhere Konzentrationen von freien Säuren oder Alkali, damit endlich eine gleiche Verteilung und weiter eine Übermacht auf Seiten der Salpetersäure eintritt.

IV. Das quarternäre System K₂O-Na₂O-H₂Cl₂-H₂O.

Um sich irgendeine Vorstellung vom Ringen zweier Basen, des NaOH und KOH (analoges System K₂O-Na₂O-N₂O₅-H₂O) zu machen, benutzen wir die in der Literatur vorhandenen Untersuchungen der

gleichzeitigen Löslichkeit von NaCl und KCl, welche von PRECHT und WITTJEN¹⁾ ausgeführt worden sind.

In der angeführten Tabelle ist für jede Temperatur in den Teilungsverhältnissen im Zähler die Löslichkeitsgröße des KCl zuerst in Gewichtsprozenten und dann in in der Lösung enthaltenen Molekülen von KCl gesetzt; im Nenner sind dieselben Größen für NaCl gesetzt.

T in °C		KCl NaCl		T in °C		KCl NaCl	
10	$\frac{8,8\%}{20,9\%}$	$\frac{0,118 \text{ M.}}{0,357 \text{ M.}}$	$= 0,33$	60	$\frac{16,2\%}{17,9\%}$	$\frac{0,217 \text{ M.}}{0,306 \text{ M.}}$	$= 0,71$
20	$\frac{10,2\%}{20,3\%}$	$\frac{0,137 \text{ M.}}{0,347 \text{ M.}}$	$= 0,39$	80	$\frac{19,2\%}{16,9\%}$	$\frac{0,257 \text{ M.}}{0,289 \text{ M.}}$	$= 0,88$
40	$\frac{13,2\%}{19,1\%}$	$\frac{0,177 \text{ M.}}{0,326 \text{ M.}}$	$= 0,54$	90	$\frac{20,7\%}{16,4\%}$	$\frac{0,278 \text{ M.}}{0,280 \text{ M.}}$	$= 1,00$
50	$\frac{14,7\%}{18,5\%}$	$\frac{0,197 \text{ M.}}{0,316 \text{ M.}}$	$= 0,62$	100	$\frac{22,2\%}{15,9\%}$	$\frac{0,298 \text{ M.}}{0,272 \text{ M.}}$	$= 1,09$

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß das Verhältnis in Molekülen $\text{KCl/NaCl} = 1$ oder die gleiche Verteilung der Salzsäure zwischen zwei Basen erst bei 90° erreicht wird, unterhalb dieser Temperatur siegt NaOH, oberhalb KOH.

Vorläufig können wir nur vermerken, daß ähnlich wie die Temperaturerhöhung die Salpetersäure im Kampfe mit der Salzsäure um die Base (KOH oder NaOH) begünstigt, diese Temperaturerhöhung auch das Kaliumhydroxyd im Kampfe mit dem Natriumhydroxyd um die Säure (H_2Cl_2) unterstützt.

Über die Ursachen, welche den Ausgang des Ringens der Säuren um eine Base, und der Base um eine Säure beeinflussen.

Das komplizierte Bild der Verteilungen von Basen und Säuren in gesättigten wäßrigen Lösungen, welches in dieser Abhandlung dargestellt worden ist, steht in einem tiefen ursächlichen Zusammenhange mit jenen Wärmeeffekten, welche bei der Neutralisation der Säuren durch Basen stattfinden, und mit den Löslichkeits- und Hydratationswärmen wie der Ausgangsstoffe so auch der Neutralisationsprodukte.

Auf Grund thermochemischer Daten von THOMSEN und BERTHELOT, die die Neutralisationswärmen des NaOH und (KOH) durch Salz- und Salpetersäure in verdünnten wäßrigen Lösungen (unter Vernachlässigung der geringen Verdünnungswärmen) bestimmt und

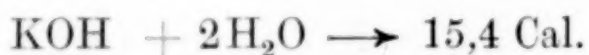
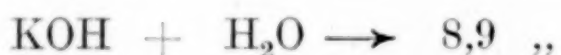
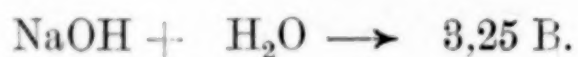
¹⁾ H. PRECHT und WITTJEN, Ber. 14 (1881), 1667.

ein und dieselbe Größe, im Mittel gleich 13,7 Cal. gefunden haben, werden zwei Säuren, HCl und HNO₃, ebenso wie zwei Basen, NaOH und KOH, als gleich starke Säuren und als gleich starke Basen anerkannt.

Aber zweifellos spielen diese Verdünnungswärmen in konzentrierten und besonders in gesättigten Lösungen eine bedeutende Rolle. Hierzu kommt noch der Temperatureinfluß nicht nur auf die Größe der Lösungswärmen, sondern allem Anscheine nach auch auf die Größe der Neutralisationswärmen.

Einen indirekten Hinweis darauf finden wir bei BERTHELOT. Während THOMSEN für die Reaktion $\text{KOH} + \text{HCl aq}$ den Wert 13,75 Cal. angibt, nennt BERTHELOT für dieselbe Reaktion die Größe $[13,6 - 0,05 (T - 20)]$. Bei 120° würde dieses quasi die Größe von 8,6 Cal ausmachen, d. i. eine bedeutend geringere.

Wie wir gesehen haben, hat auf den Verteilungsgang auch der Überschuß dieses oder jenes Alkali, dieser oder jener Säure einen Einfluß. Auch hier haben wir es nicht nur mit Lösungswärmen von Alkalien und Säuren, sondern auch mit Hydratationswärmen zu tun, welche für die Basen einen bedeutenden Zahlenwert ausmachen.



Die relativen Einflüsse aller dieser Wärmen auf die Verteilung zu entziffern, wird das Ziel unserer weiteren Untersuchung sein. Vorläufig aber weisen wir auf den zweifellosen Zusammenhang zwischen den Löslichkeitswärmen der Chloride und der Nitrates des Kaliums und des Natriums einerseits, und der relativen Verteilung derselben in gesättigten Lösungen andererseits hin.

Die Lösungswärmen der erwähnten Salze sind negativ, aber die Größen derselben unterscheiden sich scharf voneinander.

1. Die Lösungswärme von NaCl in 100 Mol H₂O = -1,18 Th.
2. „ „ „ KCl „ 100 „ „ = -4,19 Th.
3. „ „ „ NaNO₃ „ 200 „ „ = -5,03 Th.
4. „ „ „ KNO₃ „ 200 „ „ = -8,52 Th.

Beim Vergleich des ersten und zweiten Falles ersehen wir, daß zum Zurückhalten des KCl in Lösung dessen Lösungswärme mehr

als dreimal negativ im Vergleich zum NaCl ist, vielmehr Energieaufwand nötig ist als für NaCl.

Wir sehen wirklich, daß bei niedrigen Temperaturen in gesättigten wäßrigen Lösungen das NaCl vorwiegend besteht (es siegt die Base NaOH). In ähnlicher Weise siegt im dritten und vierten Falle ebenso das NaOH, weil die Lösungswärme für Natriumsalpeter weniger negativ als für Kaliumsalpeter ist.

Leningrad, *Chemisches Institut der Akademie der Wissenschaften.*

Bei der Redaktion eingegangen am 23. März 1929.

Über die Abhängigkeit der Oberflächenspannung und der Verdampfungswärme von Dichte und Temperatur bis an die kritische Temperatur.

Von W. HERZ.

Unter obigem Titel hat Herr J. J. VAN LAAR soeben in dieser Zeitschrift¹⁾ eine Abhandlung veröffentlicht, in der er den bezeichneten Gegenstand vom Standpunkte der Zustandsgleichung behandelt. Da Herr VAN LAAR einer der besten Kenner dieses Gebietes ist, bringt er selbstverständlich die erforderlichen Ansätze in ausgezeichneter Weise zur Geltung und schafft damit eine sehr interessante und wertvolle Untersuchung. Zu meinem größten Bedauern muß ich aber zu der Abhandlung des Herrn VAN LAAR einige sehr entschiedene Bemerkungen der Abwehr machen gegenüber der Art und Weise, in welcher er die Arbeiten anderer Fachgenossen, von denen er besonders oft meinen Namen nennt, behandelt. Zu dieser Erwiderung fühle ich mich nicht nur aus persönlichen, sondern vornehmlich aus prinzipiellen wissenschaftlichen Gründen verpflichtet.

Herr VAN LAAR sagt am Beginn seiner Abhandlung, es sei kein großes Kunststück, mit allerlei Potenzen von Dichten oder Temperaturen Formeln für die Oberflächenspannung oder Verdampfungswärme niederzuschreiben, die innerhalb eines ausgedehnten Temperaturgebietes annähernd gelten, aber damit komme man nicht weiter. Daß solche Formeln, wie ich sie im Laufe der Jahre zahlreich aufgestellt habe, ein Kunststück seien, habe ich nirgends behauptet; wenn Herr VAN LAAR aber meint, daß man so nicht weiter komme, so befindet er sich in einem großen Irrtum. Denn die Naturwissenschaft hat doch wohl noch immer die Aufgabe, die tatsächlichen Erscheinungen der Körperwelt zu beschreiben und zu ordnen. Wenn es mir also gelungen ist, bei den experimentell festgestellten Eigenschaften von Flüssigkeiten bestimmte Dichte- und Temperaturabhängigkeiten nachzuweisen, so

¹⁾ J. J. VAN LAAR, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 193.

bedeutet jede derartige funktionelle Beziehung ein wissenschaftliches Ergebnis, dessen Bedeutung man natürlich je nach seiner Tragweite höher oder niedriger bewerten wird.

Anscheinend sieht Herr VAN LAAR allein in der theoretischen Behandlung des Problems einen Fortschritt, und man wird ihm ohne weiteres zugeben, daß es sehr wichtig ist, wenn sich funktionelle Zusammenhänge von Eigenschaften als Folgeerscheinungen größerer allgemeiner Gesichtspunkte ergeben. Leider muß aber Herr VAN LAAR bereits auf der zweiten Seite seiner Abhandlung erklären, daß eine brauchbare, rein theoretische Formel für die Oberflächenspannung — und damit hängt auch die Verdampfungswärme zusammen — wegen der unüberwindlichen mathematischen Schwierigkeiten nicht gegeben werden kann und daß er sich deshalb mit halb-theoretischen Formeln begnügen müsse. Sollte nach diesem Eingeständnis eines der erfahrensten Theoretiker auf diesem Gebiete wirklich die Feststellung tatsächlicher Beziehungen so ganz wertlos sein, wie es Herr VAN LAAR darzustellen beliebt hat?

Im weiteren Verlaufe seiner Abhandlung (auf S. 202 u. 203) gelangt Herr VAN LAAR zu Formeln, von denen einige im wesentlichen mit solchen übereinstimmen, die ich angegeben habe.¹⁾ Dieses Resultat ist für mich keineswegs erstaunlich, denn da ich meine Formeln aus den Tatsachen abgeleitet habe, sind sie eben tatsächlich richtig, und wenn Herr VAN LAAR zu Formeln gekommen wäre, die wesentlich von den meinigen abgewichen wären, so hätte das bedeutet, daß seine halbtheoretischen Betrachtungen falsch seien. Daß er wesentlich zu den gleichen Beziehungen gelangt wie ich, beweist die Brauchbarkeit seiner Ableitungen, und Herr VAN LAAR müßte mir eigentlich dankbar sein, daß meine Formeln und Tabellen die tatsächlichen Beweise für seine Überlegungen liefern.

Am Schluß seines Aufsatzes sagt Herr VAN LAAR, daß seine Ausführungen zeigen, was man von der „Konstanz“ vieler sog. „Konstanten“ zu halten habe; dieselben seien nur Mittelwerte. Es ist aus dem Text nicht ersichtlich, auf welche „Konstanten“ im Einzelnen sich sein Vorwurf bezieht, daß Autoren Ausdrücke als konstant bezeichnet haben, die in Wirklichkeit Mittelwerte sind. In meinen Abhandlungen — nicht nur den oben zitierten — habe

¹⁾ W. HERZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 170 (1928), 233; 172 (1928), 414.

ich, um jedes Mißverständnis auszuschließen, stets von angenäherter Konstanz gesprochen, die Übereinstimmung als leidlich oder befriedigend bezeichnet, und ich habe sogar auf systematische Gänge bei meinen „Konstanten“ (im Originaltext in Anführungszeichen) hingewiesen. Kein aufmerksamer Leser meiner Abhandlungen wird also sagen dürfen, daß ich von meinen Formeln mehr behauptet habe, als sie wirklich leisten, und da es bei den anderen Autoren, die sich in ähnlicher Weise wie ich mit solchen Problemen beschäftigt haben, ziemlich dasselbe ist, so kann man wohl behaupten, daß Herr VAN LAAR mit seinem Schlußsatze offene Türen einrennt.

Gleich am Anfang seiner Abhandlung (in der Anmerkung) tadelt es Herr VAN LAAR, daß ich Beziehungen zwischen der Verdampfungswärme bzw. der Oberflächenspannung und der Anzahl der Molekeln in der Volumeinheit oder den Differenzen der Flüssigkeitsdichten und der kritischen Dichte (welch letztere Größen ich als charakteristische Dichten bezeichne) festgestellt habe; die Anzahlen der Molekeln und die charakteristischen Dichten hätten keine theoretische Bedeutung. Da Herr VAN LAAR nicht angibt, was er unter „theoretischer Bedeutung“ versteht — vielleicht meint er damit einen Zusammenhang mit der Zustandsgleichung —, so läßt sich darüber nicht diskutieren; ganz entschieden möchte ich aber hervorheben, daß die von mir benutzten Größen eindeutig definierte Werte sind, die ihren bestimmten physikalischen Sinn haben, der in meinen Arbeiten¹⁾ kurz und klar ausgesprochen ist. Daher haben meine hierher gehörigen Formeln — abgesehen von ihrem sachlichen Gehalt — eine ganz exakte tatsächliche Bedeutung.

Im Anschluß an den eben erwähnten „Tadel“ sagt Herr VAN LAAR weiter, ich hätte die Binnendrucke von Flüssigkeiten nach einer Formel berechnet, die weder „bekannt“ noch „richtig“ sei. Wenn Herr VAN LAAR die von mir benutzte Formel nicht kennt, so kann er mir das nicht zum Vorwurf machen, und so ganz unbekannt scheint diese Formel ihm übrigens auch gar nicht zu sein, denn 2 Zeilen weiter gibt Herr VAN LAAR selbst den Ansatz wieder, der mir zur Berechnung der Binnendrucke gedient hat und auf keinen Geringeren als CLAUSIUS zurückgeht. Was nun die

¹⁾ W. HERZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 159 (1927), 304; 169 (1928), 173; 170 (1928), 233; 175 (1928), 233.

„Richtigkeit“ anlangt, so dürften wohl alle Berechnungen des Binnendruckes nicht ganz genaue Werte liefern, und daß die CLAUSIUS'sche Formel nur annäherungsweise gilt, habe ich in der ersten Arbeit, wo ich sie benutzte, hervorgehoben. Ich schreibe dort¹⁾ in einer Untersuchung über Binnendruck und Ausdehnungskoeffizient...., „man kann unbeschadet der Tatsache, daß neue und exakte Untersuchungen über α als Temperaturfunktion vorliegen (vgl. VAN LAAR, Die Zustandsgleichung, Leipzig 1924), der Einfachheit halber für den vorliegenden Zweck mit der CLAUSIUS'schen Fassung rechnen“. Denn es handelt sich hier für mich ja nicht darum, besonders genaue Binnendrucke anzugeben, sondern eine Größe, die dem Binnendruck entspricht, in Beziehung zu anderen Erscheinungen zu setzen. Bei der großen Zahl von Untersuchungen, die ich über solche Gegenstände veröffentlicht habe, ist es ganz unmöglich, Sätze wie den zitierten immer von neuem zu wiederholen. — Herr VAN LAAR hält die Fehler bei den nach CLAUSIUS berechneten Binnendrucke für sehr groß; nach meinen Erfahrungen dürften die Unterschiede erheblich geringer sein.

Schließlich erklärt Herr VAN LAAR (vgl. S. 212 seiner Abhandlung), es sei völlig unstatthaft, wie z. B. ich das mache²⁾, aus Abweichungen der Regeln von KISTIAKOWSKI und WALDEN über die Kapillarkonstante bei geschmolzenen Salzen auf eine etwaige (nicht existierende) Assoziation zu schließen. Die Angabe des Herrn VAN LAAR, daß in Salzschnmelzen keine Assoziation auftritt, ist unbewiesen und unwahrscheinlich. Nach unseren jetzigen Kenntnissen ist in Alkalisalzschnmelzen, um die es sich bei mir handelt, eine sehr weitgehende elektrolytische Dissoziation anzunehmen, neben der — gemäß den bekannten Untersuchungen von BJERRUM³⁾ u. a. — Ionenassoziationsprodukte auftreten müssen. Es hat also einen sehr guten Sinn, in den Salzschnmelzen von Assoziation zu sprechen, und diese Assoziation habe ich nach den Formeln von KISTIAKOWSKI und WALDEN über die Kapillarkonstante beim Schmelz- und Siedepunkte untersucht, aber nicht einfach — wie Herr VAN LAAR zu glauben scheint — dadurch, daß ich aus Abweichungen von den für gewöhnliche Flüssigkeiten festgestellten Werten der genannten Formeln Assoziationserscheinungen gefolgert habe; ich

¹⁾ W. HERZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 155 (1926), 323.

²⁾ W. HERZ, Z. Elektrochem. 34 (1928), 682.

³⁾ Vgl. z. B. N. BJERRUM, Ber. 62 (1929), 1097; W. BILTZ und W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. 152 (1926), 292.

habe vielmehr die Formeln als Vergleichswerte bei den dem gleichen Flüssigkeitstypus angehörigen Salzschnelzen benutzt und aus dem Vergleich Schlüsse auf Gleichartigkeit oder Ungleichartigkeit der Assoziation in den Schnelzen gezogen. Daß man durch den Vergleich von Eigenschaftswerten, die sich auf die Skala der übereinstimmenden Temperaturen beziehen, die molekularen Verhältnisse bei Salzschnelzen studieren kann, halte ich dadurch für bewiesen, daß RICHARD LORENZ¹⁾ und ich die Geltung des Theorems der übereinstimmenden Zustände auf Salzschnelzen nachgewiesen haben.

Ich kann meine Bemerkungen auf die letzte Untersuchung des Herrn VAN LAAR mit der Feststellung schließen, daß meine sämtlichen Formeln in dem von mir angegebenen Umfange vollständig richtig und brauchbar sind und daß meine Zahlen, Tabellen und Ausführungen ihre tatsächliche Geltung in vollem Ausmaße besitzen.

¹⁾ R. LORENZ und W. HERZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 117 (1921), 103; 120 (1922), 320.

Breslau, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Mai 1929.

Chromi-äthylate.

Darstellung und Eigenschaften.

Von P. A. THIESSEN und B. KANDELAKY.

Mit 5 Figuren im Text.

Chromioxydhydrate werden gewöhnlich dargestellt durch Ausfällen von Chromisalzen durch Alkalien oder durch Hydrolyse geeigneter Verbindungen unter gleichzeitiger Dialyse. Nach beiden Verfahren können die Chromi-oxydhydrate je nach den Versuchsbedingungen in Form grobteiliger Niederschläge, feinteiliger Gele und verschieden fein zerteilter Hydrosole dargestellt werden.¹⁾ Allen diesen Methoden ist gemeinsam, daß neben den Oxydhydraten als Reaktionsprodukte elektrolytartige Lösungsgenossen auftreten. Diese haften sehr fest an den Partikeln der Oxydhydrate und sind kaum zu entfernen, ohne daß die ursprünglichen Oxydhydrate sich verändern.

Als Ausgangsmaterialien für reine Oxydhydrate würden demgemäß Verbindungen besonders geeignet sein, die neben den gewünschten Oxydhydraten keine elektrolytartigen Beimengungen ergeben. Daneben ist es wünschenswert, daß auftretende Beimengungen bei niederen Temperaturen rasch entfernbar sind. Das ist z. B. der Fall bei den Schwermetall-Alkoholaten, soweit sie durch Wasser zerlegt werden.

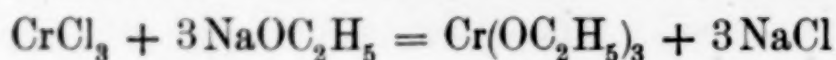
Vor einiger Zeit gelang es, das Ferriäthylat als wohldefinierte, kristallisierte und sehr reine Verbindung darzustellen.²⁾ Diese bewährte sich als Ausgangsmaterial für die Gewinnung elektrolytfreier Oxydhydrate in kolloider Zerteilung²⁾ und reiner, definierter Ferrihydroxyde in Form relativ grobteiliger Niederschläge.³⁾

¹⁾ TH. GRAHAM, Lieb. Ann. 121 (1862), 52; H. W. FISCHER und W. HERZ, Z. anorg. Chem. 31 (1902), 352—358; H. W. FISCHER, Z. anorg. Chem. 40 (1904), 39—53; W. BILTZ, Ber. 35 (1902), 4434.

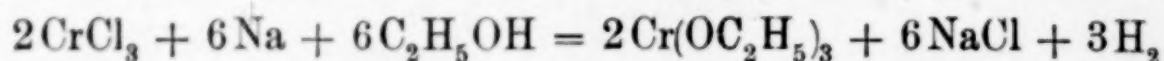
²⁾ Vgl. P. A. THIESSEN und O. KOERNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 65, 115.

³⁾ U. a. wurde das Ferri-orthohydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_3$ als reiner Körper von definierter und leicht reproduzierbarer Zusammensetzung gewonnen (P. A. THIESSEN und R. KÖPPEN, noch nicht veröffentlichte Versuche).

In Anlehnung an die Erfahrungen bei der Gewinnung des Ferri-äthylates lag der Versuch nahe, als Ausgangsmaterial für die Gewinnung reiner Chromoxydhydrate das Chromi-äthylat als definierte, womöglich kristallisierte Verbindung nach den Gleichungen



oder



darzustellen.

Herstellung der alkoholischen Lösung von Chromichlorid CrCl_3 .

Zur Gewinnung einer absolut alkoholischen Lösung von CrCl_3 kann man ausgehen von sublimiertem Chrom-3-chlorid oder auch vom metallischen Chrom auf dem Wege über Chrom-3-chlorid-alkoholate der Zusammensetzung $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ oder $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Die letztgenannte, bisher unbekannte Verbindung $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ wurde als gut kristallisierter Körper definierter Zusammensetzung gewonnen. — Zur Herstellung der Lösung nach dem erstgenannten Verfahren wurde das im Handel befindliche, sublimierte violette Chromichlorid im Vakuumexsiccator bei 100° über P_2O_5 getrocknet und mit Hilfe von metallischem Zn oder Cr als Katalysator¹⁾ in absolutem Alkohol gelöst. Der absolute Alkohol wurde durch achtstündiges Kochen von 96%igem Äthylalkohol mit gebranntem Kalk und weiteres vierstündiges Erhitzen mit metallischem Calcium hergestellt. Die völlige Abwesenheit von Wasser ist von größter Bedeutung für die weitere Verarbeitung. Die auf diese Weise hergestellte Lösung läßt man einige Tage in einem gut verschlossenen Gefäß stehen. Dann gießt man sie von dem gebildeten Bodensatz ab und bestimmt analytisch ihren Gehalt an Chlor und Chrom. — Für die eben beschriebene Lösung wurde auch das Chrom-3-chlorid-4-alkoholat als Ausgangsmaterial benutzt. Die Verwendung eines Katalysators zum Lösen erübrigt sich dann.

Darstellung des Chromichlorid-4-alkoholats $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Bringt man in absoluten Alkohol einige Stücke von metallischem Chrom (nach dem GOLDSCHMIDT'schen Verfahren hergestellt) unter gleichzeitigem Hindurchleiten von trockenem Chlorwasserstoff, so erhält man nach kurzer Zeit eine zunächst schwache, dann allmählich ziemlich kräftige Wasserstoffentwicklung. Zu Beginn der Wasserstoffentwicklung hat die Lösung eine blaßrote Farbe, dann

¹⁾ I. KOPPEL, Z. anorg. Chem. 28 (1901), 461.

nimmt sie der Reihe nach folgende Färbungen an: grün, violett und schließlich braunrot. Dann wird mit stärker werdender H_2 -Entwicklung die Lösung in dickeren Schichten undurchsichtig, in dünneren Schichten dunkelrot. Der entweichende Wasserstoff riecht stark nach Chloräthyl. Nach Aufhören der H_2 -Entwicklung filtriert man die dunkle Flüssigkeit ab, konzentriert durch Destillation von Alkohol und stellt sie in einen Vakuumexsiccator über konzentrierte Schwefelsäure. Der Exsiccator wird so lange evakuiert, bis der starke Geruch nach Chlorverbindungen verschwunden ist. Um nicht überschüssiges Salzsäuregas einzuleiten, unterbricht man den Prozeß noch ehe alles metallische Chrom aufgebraucht ist. Nach 6 bis 8 Wochen scheiden sich aus der im Vakuumexsiccator befindlichen Lösung dunkelchromgrüne große und kleine Kristalle der Zusammensetzung $CrCl_3 \cdot 4C_2H_5OH$ aus. Tabelle 1 gibt die Ergebnisse der Analyse dieser Kristalle. Für die Analyse 1 sind verhältnismäßig große, im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Kristalle verwendet worden. Die unter 2 angegebenen Werte sind aus kleineren Kristallindividuen erhalten worden. Solche kleinen gut entwickelten Kristalle wurden in absolutem Alkohol umkristallisiert und für die Analyse 3 benutzt.

Tabelle 1.

Berechnete Werte für $CrCl_3 \cdot 4C_2H_5OH$	G e f u n d e n		
	1	2	3
Cr = 15,22%	15,37%	15,62%	15,32%
3 Cl = 31,03%	30,92	31,09	31,09

Charakterisierung der Verbindung.

Die kristallographische Untersuchung erweist die Kristalle als tetragonal, wahrscheinlich ditetragonal bipyramidal:

$$A : C = 1 : 0,7744.$$

Die Kristalle zeigen zwei Ausbildungsweisen, einmal vorherrschend die Bipyramide 0 {111} mit kleinen Eckenabstumpfungen von c {001} und a {100} (Fig. 1). Zweitens eine Kombination von 0 {111} und a {100} im Gleichgewicht, wodurch die Pseudorhombendodekaeder der Fig. 2 entstehen.

Tabelle 2.

Beobachtet	Berechnet
(111):(111) = 84° 48'	—
(111):(111) = 62° 52'	62° 58'

Die Kristalle sind sehr weich, zeigen aber eine vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis {001}. In konvergentem Licht erhält man mit Spaltblättchen ein normales Achsenbild eines optisch einachsigen Kristalles, Charakter positiv. Die Messung der Lichtbrechung war nicht auszuführen, da wegen der geringen Stärke keine geeigneten Präparate herzustellen waren. Farbe dunkel chromgrün.¹⁾

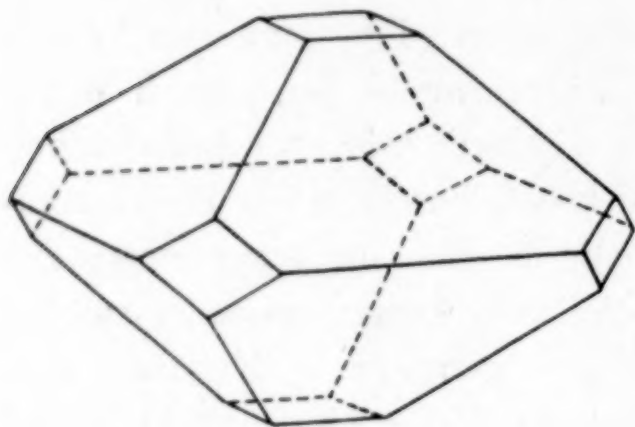


Fig. 1. Bipyramide des $\text{CrCl}_3 \cdot 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

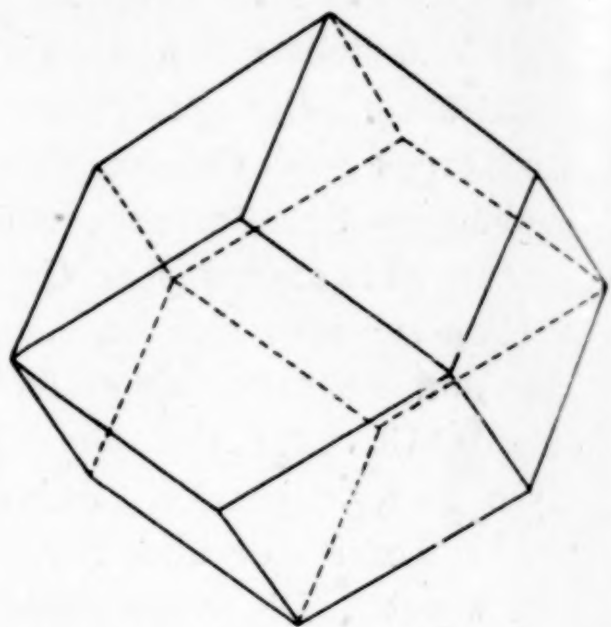


Fig. 2. Pseudorhombendodekaeder des $\text{CrCl}_3 \cdot 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Die Kristalle, besonders die größeren Individuen von 5—6 mm Durchmesser, sind sehr gut ausgebildet. Sie zeigen gelegentlich eine einspringende Ecke, die von Kristallflächen begrenzt ist.

$\text{CrCl}_3 \cdot 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ löst sich leicht in Wasser bzw. in Alkohol. Sowohl die alkoholische wie die wäßrige Lösung sind tiefgrün. Die Kristalle gehen in feuchter Luft in die des grünen Hydrates über. In einem mit paraffiniertem Stopfen verschlossenen Gefäß können sie jedoch monatelang ohne Veränderung aufbewahrt werden. Durch Kochen oder wochenlanges Stehenlassen der wäßrigen Lösung geht ihre grüne Farbe in eine blaue mit violetten, grünen und roten Farbnuancen über. Nach 4—5 wochenlangem Trocknen der Kristalle im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphor-pentoxyd bei Zimmertemperatur verliert ein Teil der Kristalle des Vieralkoholats ein Molekül Alkohol. Die Kristalle der so entstandenen Dreialkoholats $\text{CrCl}_3 \cdot 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sind nadelförmig und ordnen sich sphärolithisch. Die nadelförmigen Kristalle von $\text{CrCl}_3 \cdot 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ hat bereits I. KOPPEL unter anderen Bedingungen beob-

¹⁾ Es sei uns an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. STEINMETZ für die Untersuchung der Kristalle im Mineralog. Institut der B. Akademie Freiberg herzlich zu danken.

achtet.¹⁾ Bei 50° C geht das trockene Vieralkoholat im Vakuum bereits nach 1½ Stunden in das Dreialkoholat über. Die auf diesem Wege erhaltenen Kristalle des Dreialkoholats sind pseudomorph nach den oben beschriebenen des Vieralkoholats. Ihre Farbe ist braunrot. Auch diese Verbindung behält in mit paraffinierten Stopfen verschlossenen Gefäßen monatelang ihre Form, Farbe und Zusammensetzung. In gesättigtem Alkoholdampf läßt sich das kristalline Dreialkoholat in das Vieralkoholat unter Änderung der Farbe von braunrot nach dunkel chromgrün zurückverwandeln. Bei 15° dauert diese Umwandlung 20—24 Stunden. Bei längerer Einwirkung des Alkoholdampfes zerfließen die Kristalle zu einer tiefgrünen Lösung.

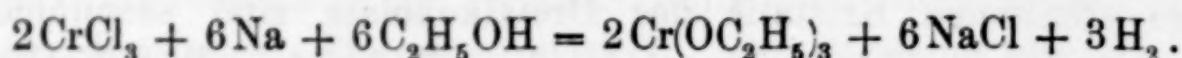
$\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ erhält man auch aus der Lösung von sublimierten CrCl_3 in absolutem Alkohol. Die Auflösung des CrCl_3 im Alkohol hat mit Hilfe eines Katalysators (z. B. Zn oder Cr) zu erfolgen. Aus dieser Lösung konnte das Vieralkoholat aber erst dann in kristalliner Form erhalten werden, wenn in die Lösung kurze Zeit trockenes HCl geleitet worden war. Die dann in gleicher Weise wie oben erhaltenen Kristalle zeigen dieselben Eigenschaften, wie die nach dem zuerst beschriebenen Verfahren gewonnenen.

Darstellung des Chrom-3-äthylats $\text{Cr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Es lag nahe, zur Gewinnung eines kristallisierten Chromi-äthylats analog zu verfahren, wie bei der Darstellung des kristallisierten Ferriäthylats, d. h. konzentrierte Lösungen von Chrom-3-chlorid und Natriumäthylat in absolutem Alkohol aufeinander einwirken zu lassen. Diesbezügliche Versuche führten jedoch nicht zu einem kristallisierten Bodenkörper, selbst nicht bei Verwendung gesättigter Lösungen von Natriumäthylat. Versucht man die Lösung, die das aus der genannten Reaktion entstandene Chromiäthylat enthielt, durch Eindampfen im Vakuum (unter Ausschluß von Wasserdampf) zu konzentrieren, so ist der ausfallende Bodenkörper nicht erkennbar kristallin. Da offenbar eine hohe Übersättigung der Lösung an Chromiäthylat verhindert wurde durch die zu geringe Löslichkeit des zur Bildung dieser Verbindung angewandten Natriumäthylats, wurde ersucht, an dessen Stelle unmittelbar metallisches Natrium auf eine konzentrierte, absolut alkoholische Lösung von CrCl_3 einwirken zu lassen. Gibt man zu der oben beschriebenen alkoholischen Chromichloridlösung mit einem Gehalt von 8—10%

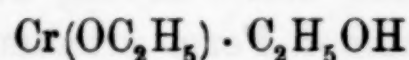
¹⁾ I. KOPPEL, Z. anorg. Chem. 28 (1901), 461.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 181.

CrCl_3 eine äquivalente Menge von metallischem Natrium, so läßt sich die stattfindende, stark exotherme Reaktion so formulieren:



Das mit Rückflußkühler versehene Reaktionsgefäß aus Jenenser Glas wurde zu Beginn der Reaktion mit fließendem Leitungswasser gekühlt. Kurz bevor die Reaktion beendet ist, scheiden sich dunkelgrüne stäbchenförmige Kristalle ab. Die Mutterlauge und das suspendierte NaCl gießt man ab. Die Kristalle samt dem noch beigemengten NaCl werden dann so lange mit absolutem Alkohol dekantiert, bis das sehr feinteilige, leicht suspendierbare NaCl so gut wie vollständig entfernt ist. Die so erhaltenen Kristalle werden im Exsiccator über P_2O_5 bis zu einem konstanten Gewicht getrocknet.

Die Analyse zeigt, daß die Kristalle die Zusammensetzung



haben (Analyse 1, Tabelle 3). Die Tatsache, daß bei der Analyse 1 ein etwas kleinerer als der theoretische Wert für Chrom gefunden wurde, ist vielleicht die Folge einer geringen Zersetzung des Präparates. Um diese Zersetzung durch Luftfeuchtigkeit möglichst zu umgehen, wurden bei den Analysen 2 und 3 Kristalle benutzt, die in einem von GUSTAVER¹⁾

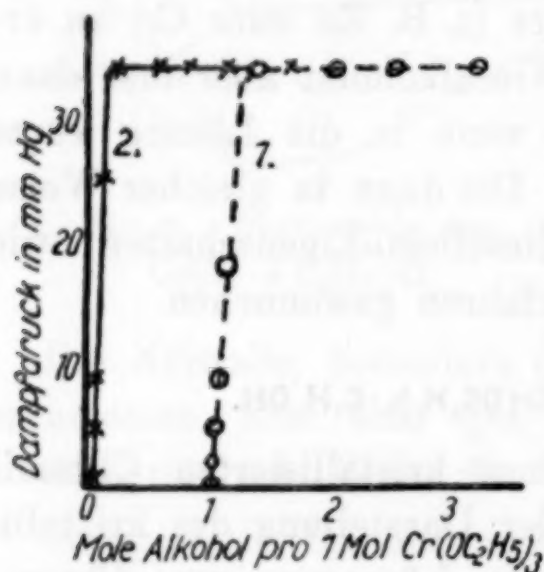


Fig. 3.

Druckkonzentrations-Isotherme.

für Messungen der Adsorption angegebenen Apparat getrocknet worden waren.²⁾

Tabelle 3.

Berechnete Werte für $\text{Cr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	G e f u n d e n		
	1	2	3
$\text{Cr} = 22,32\%$	22,54 %	22,42 %	22,25 %

Dabei wird im vorliegenden Falle der den Kristallen anhaftende Alkohol portionsweise entfernt unter ständiger Kontrolle der Dampf-

¹⁾ B. GUSTAVER, Koll.-Beihefte 15 (1922), 241 und P. A. THIESSEN und O. KOERNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 69–71.

²⁾ Zwischen Ölpumpe und Apparat war eine Reihe von Rohren mit P_2O_5 geschaltet, die das Eindringen der atmosphärischen Feuchtigkeit verhindern sollten.

spannung und des Gewichtes der Substanz.¹⁾ Solange die Kristalle noch feucht sind, müssen sie die Dampfspannung des flüssigen Alkohols bei der entsprechenden Temperatur zeigen. Sowie dieser anhaftende Alkohol entfernt ist, muß die Dampfspannung sprunghaft sinken. An dieser Stelle der Konzentrations-Dampfspannungskurve werden die Kristalle analysiert. Fig. 3, Kurve 1 zeigt die während der Trocknung der alkoholfeuchten Kristalle aufgenommene Dampfspannungs-Konzentrationsisotherme.

Die Isotherme zeigt einen steilen Abfall der Dampftension auf fast den Wert Null. In diesem Punkte wurde das Präparat analysiert (Tabelle 3, Analyse 2 und 3) und als Chromiäthylat mit einem Molekül Kristallalkohol $[\text{Cr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ festgestellt. Bei allen Analysen ist der geringe Gehalt der Substanz an NaCl vorher festgestellt (durch Bestimmung von Na und Cl) und in Betracht gezogen worden.

Charakterisierung der kristallisierten Verbindung $\text{Cr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Kurzprismatische Kriställchen mit unter dem Mikroskop nicht genau feststellbarer Umgrenzung. Anscheinend von Prismenflächen und der Basis begrenzt. Mäßig stark doppelbrechend. Schnitte



α – olivgrün,
 γ – blaugrün.

Fig. 4. Optische Orientierung in Schnitten mit höchster Doppelbrechung.

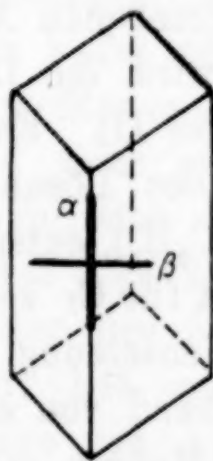


Fig. 5. Die Begrenzung und optische Orientierung der gerade auslöschenden Schnitte.

größter Doppelbrechung zeigen Rot erster Ordnung. Auslöschung von Schnitten dieser Art erfolgt bei einem Winkel α zur Längsrichtung von etwa 30° . (Vgl. Figg. 4 und 5). Kräftig pleochroitisch und zwar α bräunlich grün (olivgrün), β sehr ähnlich α bräunlich grün, γ blaugrün. Die Intensitäten sind nicht merklich verschieden. Außer den schiefauslöschenden Schnitten noch solche mit geringerer

¹⁾ Vgl. P. A. THIESSEN und O. KOERNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 69–71.

Doppelbrechung gerade auslöschend. Kristallsystem wahrscheinlich monoklin. Optische Orientierung vermutlich $b = b$. Interferenzbilder im konvergenten Licht nicht erhältlich. Die Kristalle treten meistens als Einzelindividuen auf, nicht selten sind jedoch kreuzförmige Verwachsungen, die vielleicht Zwillingsbildungen darstellen.¹⁾

Die Löslichkeit bei 15° in absolutem Alkohol beträgt rund 4,3 g in 100 cm³. Die Kristalle sind höchst wasserempfindlich. Schon geringe Spuren von Feuchtigkeit rufen Zersetzung hervor. Die Verbindung hält den Kristallalkohol sehr fest. Denn beim Erhitzen im Vakuum auf 50° ändert sich die Zusammensetzung der Kristalle nicht.

Darstellung des Chrom-3-äthylats $\text{Cr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

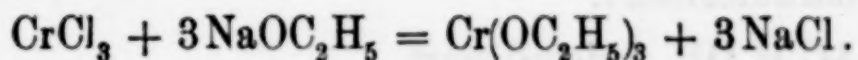
Nach der Ausscheidung der Kristalle aus der durch Einwirkung von metallischem Na auf CrCl_3 in absolutem Alkohol erhaltenen Lösung (s. o.) läßt man diese einige Tage stehen, um das Kochsalz möglichst vollständig absetzen zu lassen. Darauf entfernt man das Lösungsmittel durch Einbringen der Lösung ins Vakuum (bei Zimmertemperatur); um den Grad der Entfernung des Alkohols verfolgen zu können, verwendet man als Exsiccator das Vakuumgefäß des bereits beschriebenen Apparates von GUSTAV. Ähnlich wie oben angegeben, wird die Dampfdruckkonzentrationskurve aufgenommen (Fig. 3, Kurve II). Es wurde für den aus der Mutterlauge nach Entfernung des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand eine der Formel $\text{Cr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ entsprechende Zusammensetzung festgestellt. Den Analysenwert für Cr zeigt Tabelle 4, Analyse 3. Zu einem Produkte der Zusammensetzung $\text{Cr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ kommt man auf dem gleichen Wege ausgehend von einer Lösung, die entsteht durch Vermischen äquivalenter Mengen von Na-Äthylat und CrCl_3 , beide in trockenem absolutem Alkohol gelöst. Es findet, wie gesagt, in diesem Falle keine Ausscheidung von Kristallen statt. Die beim Vermischen der

Tabelle 4.

Berechneter Wert für Cr	Gefundene Werte für Cr		
	1	2	3
27,81 %	27,91 %	27,96 %	27,60 %

¹⁾ Es sei uns an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdoz. Dr. HEIDE für die Untersuchungen im Mineralogischen Institut der Universität Göttingen herzlich zu danken.

beiden Ausgangslösungen ablaufende Reaktion läßt sich durch die Gleichung wiedergeben:



Die Analysenwerte für das auf diesem Wege gewonnene Präparat zeigt Tabelle 4, Analysen 1 und 2.

Im einzelnen verfährt man bei der Darstellung des Präparats nach dem letztgenannten Verfahren wie folgt: Zu der Chrom-3-chloridlösung in absolutem, scharf getrocknetem Alkohol wird ganz allmählich und unter starkem Rühren die absolut alkoholische Natriumäthylatlösung zugegeben. Nach einigen Stunden setzt sich das Kochsalz als kompakter schneeweißer Niederschlag ab; die darüberstehende Lösung von Chromiäthylat wird abgegossen. Das Einengen dieser Lösung zwecks Abscheidung des Bodenkörpers geschah entweder bei Zimmertemperatur über P_2O_5 oder durch Abdestillieren des Alkohols. In beiden Fällen wurden für den Rückstand die gleichen Analysenwerte erhalten. Es empfiehlt sich, die Konzentration der Ausgangslösung so zu wählen, daß die resultierende Lösung etwa 1—2 g $\text{Cr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ in 100 cm³ enthält. Aus Lösungen dieser Konzentrationen scheidet sich nämlich das Kochsalz in verhältnismäßig grober und darum leichter absetzbarer Form ab. Auch ist es zweckmäßig, zu dem Chromichlorid die nötige Menge des Natriumäthylats in zwei Portionen zuzufügen. Und zwar gibt man die zweite Hälfte des Natriumäthylats erst zu, wenn sich das zunächst gebildete NaCl vollständig abgeschieden hat, was etwa 2—3 Stunden dauert. Der aus dieser Lösung beim Entfernen des Alkohols auftretende Bodenkörper ist scheinbar amorph, hat eine tiefgrüne glänzende Farbe, nimmt aus einer Atmosphäre von Alkoholdampf Alkohol auf und löst sich leicht in absolutem Alkohol.

Bei der Darstellung der Chromiäthylate bestimmt offenbar der Grad der Übersättigung der Lösung, ob das gut kristallisierte, Kristallalkohol enthaltende $\text{Cr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ oder das äußerlich nicht erkennbar kristallisierte $\text{Cr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ auftritt. Aus der durch Verwendung von metallischem Natrium stark übersättigten Lösung entsteht der gut kristallisierte Körper $\text{Cr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, während beim Einengen der verdünnteren Lösung, das nur zu geringer Übersättigung führt, das äußerlich amorphe Äthylat $\text{Cr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ohne Kristallalkohol ausfällt.

Zusammenfassung.

Es wurden folgende Verbindungen zum ersten Male dargestellt und näher charakterisiert:

1. $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, kristallisiert.
2. Tetragonales $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, pseudomorph nach $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
3. Das kristallisierte Chromi-äthylat $\text{Cr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
4. Das Chromi-äthylat $\text{Cr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

Die Chromi-äthylate werden durch Wasser leicht zersetzt und können zur Darstellung reiner Chromi-oxydhydrate benutzt werden.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität,
April 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Mai 1929.

Aluminium und seine Mischkristallbildung mit Silicium.

Bemerkung zur gleichnamigen Arbeit von L. Anastasiadis.

Von W. KÖSTER.

Mit einer Figur im Text.

Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des Siliciums im Aluminium ist in den letzten Jahren mehrfach untersucht worden.¹⁾

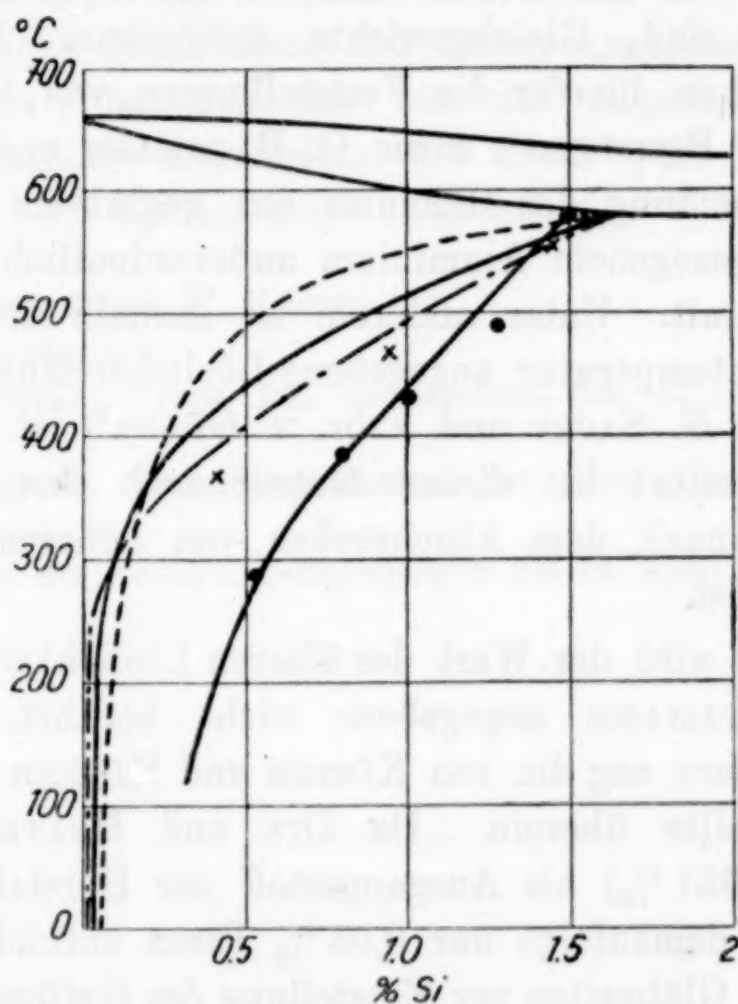


Fig. 1. × × OTANI 1926,
 ······ KÖSTER u. MÜLLER 1927,
 ——— DIX u. HEATH 1927,
 - - - - GWYER u. PHILLIPS 1927,
 —·—·— ANASTASIADIS 1929.

In der obenstehenden Figur sind die Ergebnisse dieser Bestimmungen, die auf Gefügeuntersuchungen, einem chemisch-analy-

¹⁾ B. OTANI, Il. Inst. of Metals 36 (1926), 243; W. KÖSTER und F. MÜLLER, Z. f. Metallkunde 19 (1927), 52; E. H. DIX und A. C. HEATH, Am. Inst. Min. Met. Eng. Techn. Publ. Nr. 30, 192; A. G. C. GWYER und H. W. L. PHILLIPS, Il. Inst. of Metals 38 (1927), 29 und 40 (1928), 297.

tischen Verfahren und Leitfähigkeitsmessungen beruhen, eingetragen. In Anbetracht der Verschiedenartigkeit der benutzten Legierungen, der Fehlermöglichkeiten der einzelnen Verfahren zur Unterscheidung des Zustandes des Siliciums im Aluminium und der Unterschiede in der Wärmebehandlung ist die Übereinstimmung der Löslichkeitskurven als befriedigend zu bezeichnen.

Diesen ihm bekannten Ergebnissen stellt L. ANASTASIADIS¹⁾ neuerdings eine ebenfalls in die Figur eingezeichnete Löslichkeitskurve entgegen, die er mittels thermischer Analyse und Leitfähigkeitsmessungen erhalten hat. Da die Erhitzung und Abkühlung seiner Proben nur etwa 6 Stunden in Anspruch nahm, ist es ohne weiteres einleuchtend, daß die von ihm gefundenen Punkte weit davon entfernt sind, Gleichgewichte anzugeben. Besonders eindringlich sprechen hierfür die Feststellungen von G. MASING und C. HAASE²⁾, M. BOSSHARD³⁾ sowie O. BACHMANN und W. KÖSTER⁴⁾, daß die Ausscheidung des Siliciums aus geglühtem Aluminium im Gegensatz zu gezogenem Aluminium außerordentlich träge und unvollständig verläuft. Unter anderem ist deshalb der von ANASTASIADIS für Raumtemperatur angegebene Löslichkeitsbetrag bedeutend zu hoch. Nach G. SACHS und Frhr. v. GÖLER⁵⁾ ist er geringer als 0,1 % Si, da selbst bei diesem Gehalt noch eine leichte Festigkeitssteigerung nach dem Abschrecken von höheren Temperaturen zu beobachten ist.

Demgemäß wird der Wert der älteren Löslichkeitskurven durch die von ANASTASIADIS angegebene nicht berührt. Unter ihnen stimmen besonders eng die von KÖSTER und MÜLLER sowie DIX und HEATH aufgestellte überein. Da DIX und HEATH mit reinstem Aluminium (99,951 %) als Ausgangsstoff zur Herstellung ihrer Legierungen, die demzufolge nur 0,03 % Eisen enthielten, arbeiteten und sehr lange Glühzeiten zur Einstellung des Gefügegleichgewichtes anwendeten, ist dem Verlaufe ihrer Kurve die größere Wahrscheinlichkeit für das reine Zweistoffsystem Aluminium–Silicium beizulegen.

¹⁾ L. ANASTASIADIS, Z. anorg. u. allg. Chem. 179 (1929), 145.

²⁾ G. MASING und C. HAASE, Wissensch. Veröffentl. a. d. Siemenskonzern 5 (1926), 183.

³⁾ M. BOSSHARD, Bull. d. Schweiz. Elektrotechn. Vereins 18 (1927), 113.

⁴⁾ O. BACHMANN und W. KÖSTER, Schweiz. Verl. f. d. Mat.-Prüf. d. Technik, Bericht Nr. 6 (1927).

⁵⁾ G. SACHS und Frhr. v. GÖLER, Z. f. Metallkunde 19 (1927), 90.

Die Messungen von KÖSTER und MÜLLER erfassen dagegen vorwiegend die Verhältnisse, wie sie im technischen Aluminium geringeren Reinheitsgrades anzutreffen sind. Aus der Übereinstimmung beider Ergebnisse dürfte um so mehr hervorgehen, daß die Meßwerte dem wahren Verlauf der Löslichkeitskurve sehr nahe kommen.

Schließlich noch ein Wort zu dem von ANASTASIADIS angegebenen Leitfähigkeitswert reinsten Aluminiums ($36,8 \text{ m/Ohm mm}^2$). Schon an technischem Aluminium geringeren Reinheitsgrades ($99,44\%$) wird bei geeigneter Wärmebehandlung zur Erzielung der bestmöglichen Leitfähigkeit der Wert $36,5 \text{ m/Ohm mm}^2$ bei 20° erzielt.¹⁾ Zu dem Reinheitsgrad $99,75\%$ Al gibt BOSSHARD²⁾ $36,65 \text{ m/Ohm mm}^2$ an. Der Wert $36,8$ bleibt deshalb hinter den Erwartungen zurück. Er ist auch nicht der höchste, der bisher angegeben wurde. Denn I. D. EDWARDS³⁾ hat für das von der Aluminum Company of America hergestellte Aluminium mit $99,97\%$ Al bereits den Leitfähigkeitswert $37,5 \text{ m/Ohm mm}^2$ mitgeteilt.

¹⁾ O. BACHMANN und W. KÖSTER, l. c.

²⁾ M. BOSSHARD, l. c.

³⁾ I. D. EDWARDS, Trans. Am. Electrochem. Soc. 47 (1925), 287.

Dortmund, Forschungsinstitut der Vereinigte Stahlwerke A.-G.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. April 1929.

Über die Bildung von Einlagerungs- oder Anlagerungsverbindungen im kristallisierten Zustand.

Von W. KRINGS.

Mit einer Figur im Text.

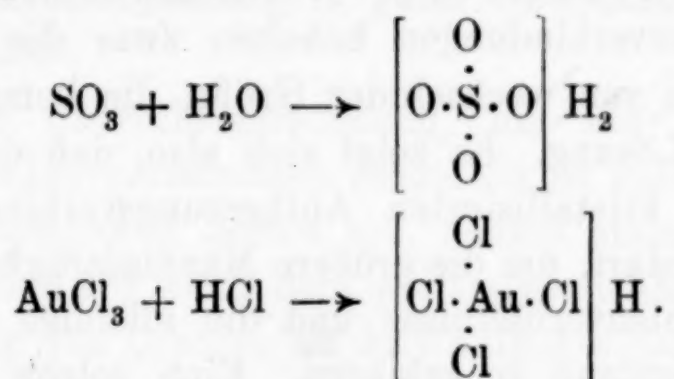
Die Einführung des Begriffs der Koordinationszahl in die Chemie durch A. WERNER um das Jahr 1890 bedeutet, zumal für die anorganische Chemie, den Beginn einer neuen Ära. Zahllose valenzchemisch bisher unerklärbare Verbindungen fanden eine einheitliche Begründung, und der experimentellen Forschung wurde ein unabsehbar großes Neuland erschlossen. Die Bearbeitung dieses Neulandes führt aber seit einiger Zeit auch schon an die Grenzen der Leistungsfähigkeit des Koordinationsbegriffs, an der Erweiterungen dieses Begriffs nötig werden.¹⁾ Schon WERNER erkannte, daß die Koordinationszahl bei dem gleichen Element stark wechselt, so daß er nur der sogenannten „maximalen Koordinationszahl“ eine theoretische Bedeutung beilegte. Als solche sollten hauptsächlich 4, 6 und selten vielleicht 8 auftreten. Er deutete sie bekanntlich geometrisch (Tetraeder, Oktaeder, Würfel). Inzwischen sind aber diese maximalen Koordinationszahlen nicht selten stark überschritten worden.²⁾ Ferner sind in steigendem Maße Verbindungen mit gebrochenen Anlagerungszahlen bekannt geworden.³⁾ Kristallwasserverbindungen mit einer gebrochenen Anzahl Wassermoleküle sind übrigens seit langem bekannt. Man könnte ja nun denken, diese

¹⁾ BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **164** (1927), 245, hält die „WERNER'schen Ammoniakate“ geradezu für Sonderfälle infolge ihrer großen Stabilität gegenüber den übrigen Ammoniakaten.

²⁾ In dem von BILTZ und EPHRAIM eingehend bearbeiteten Gebiet der Ammoniakatchemie finden sich Anlagerungszahlen von 7, 9, 10, 12, 13 und 14 Molekülen Ammoniak. BILTZ und Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 1919 bis 1927. EPHRAIM, Ber. **53** (1920), 557.

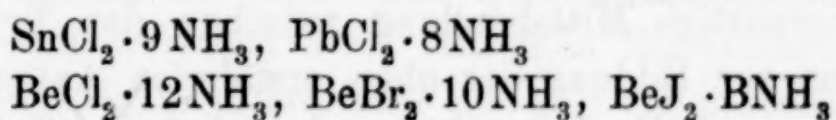
³⁾ BILTZ, l. c.: $\text{LiBr} \cdot 6,5 \text{ NH}_3$, $\text{NaBr} \cdot 5,25 \text{ NH}_3$, $\text{NaBr} \cdot 5,75 \text{ NH}_3$, $\text{PbBr}_2 \cdot 5,5 \text{ NH}_3$, $\text{PbCl}_2 \cdot 3,25 \text{ NH}_3$, zahlreiche Halogenide mit 0,5 und 1,5 NH_3 . Bei EPHRAIM, Ber. **59** (1926), 1229: $\text{SnSO}_4 \cdot 2,5 \text{ NH}_3$, $\text{SnSO}_4 \cdot 1,5 \text{ NH}_3$, $\text{MnSO}_4 \cdot 0,5 \text{ NH}_3$, Ber. **52** (1919), 947: $\text{CuCl}_2(\text{Br}_2\text{J}_2) \cdot 3,33 \text{ NH}_3$. Ähnlich das schon lange bekannte $\text{CdSO}_4 \cdot 8,3 \text{ H}_2\text{O}$.

gebrochenen Zahlen durch Multiplikation der Gesamtformel mit einem Zahlenfaktor auf ganze Zahlen zu bringen, womit allerdings für die betreffenden Stoffe ein sehr hohes Molekulargewicht verbunden ist. Molekulargewichtsbestimmungen sind aber leider nicht möglich, da die betreffenden Stoffe weder unzersetzt vergasbar noch löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sind, sondern äußerst leicht in ihre Komponenten zerfallen. Gerade diese letztere Eigenschaft weist uns auf die Sonderstellung dieser Stoffe hin. Alle diese Stoffe sind nur im kristallisierten Zustand bekannt, während die Stoffe, an denen WERNER seine Koordinationslehre entwickelte, verhältnismäßig stabile Körper darstellten, die zum mindesten in Lösung, vielleicht aber auch in Gasform ihre Koordinationszahl beibehielten. So entwickelt WERNER auf den ersten Seiten seines Buches¹⁾ den Begriff der Koordinationszahl an der Analogie



Von beiden Verbindungen wissen wir aber, daß die Koordinationsgruppe SO_4'' bzw. AuCl_4' in Lösung sicher und SO_4 vielleicht auch im Gaszustande erhalten bleiben.

Endlich ist bei den von WERNER untersuchten Typen wenigstens eine gewisse Konstanz der Koordinationszahl, selbst in ihrem Wechsel nicht zu verkennen: So kommt 3 und 5 als Koordinationszahl selten vor. 6 erscheint in überragender Menge und ganz besonders vielgestaltig. In der Ammoniakatchemie treten aber alle Koordinationszahlen fast ohne Unterschied auf; zumal ganz nahe verwandte Verbindungen liefern ganz verschiedene Additionsprodukte, etwa



und viele andere.²⁾

Ähnlich ist es mit dem Kristallwasser. Ein weiterer Punkt endlich, bei dem die Koordinationslehre versagt, ist das weite Gebiet

¹⁾ A. WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 4. Aufl. 1920.

²⁾ BILTZ und Mitarbeiter, l. c.

der Doppelsalze. Der Begriff Doppelsalz ist überhaupt etwas unbestimmt. Meist pflegt man zu sagen, daß Doppelsalze in Lösung in ihre Bestandteile zerfallen, während Komplexsalze auch in Lösungen stabile Komplexbindungen aufweisen. Doch ist dieser Unterschied nur ein gradueller, kein absoluter; auch die festesten Komplexionen zerfallen in Lösungen gemäß dem Massenwirkungsgesetz, wenigstens teilweise. Wenn aber die Bindung der Komponenten in den Doppelsalzen durch Neben- oder Koordinationsvalenzen bewirkt werden soll, so fehlen jedenfalls alle zahlenmäßigen Aussagen über diese Bindungsfähigkeit und eine Erklärung dafür, warum oft ganz ähnliche Elemente verschiedene Doppelsalztypen liefern.¹⁾

Ebenso wie die Doppelsalze sind auch die vorhin erwähnten Anlagerungsverbindungen in Lösungen nicht beständig. Bei den Ammoniakaten tritt fast stets in wäßriger Lösung Hydrolyse ein. Bei Kristallwasserverbindungen behalten zwar die Einzelionen eine Hydratationshülle von wechselnder Größe, die komplexe Verbindung aber zerfällt in Lösung. Es zeigt sich also, daß der Koordinationsbegriff für die kristallisierten Anlagerungsverbindungen gewisser Erweiterungen bedarf, um die größere Mannigfaltigkeit, die scheinbar willkürlichen Zahlenverhältnisse und die alleinige Beständigkeit im kristallisierten Zustand zu erklären. Eine solche Erweiterung soll im folgenden versucht werden.

Da die Schwierigkeiten sich im wesentlichen auf den kristallisierten Zustand beziehen, ist es naheliegend, aus dem Wesen des kristallisierten Zustandes heraus die Lösung zu versuchen. Nach unseren heutigen Kenntnissen lassen sich fünf typische Arten von Kristallgittern unterscheiden: 1. polare Ionengitter, 2. unpolare Atomgitter, 3. Metallgitter, 4. Edelgasgitter und 5. Molekülgitter. Die vier ersten Arten lassen sämtlich den in der Chemie sonst bewährten Molekülbegriff vermissen, nur bei dem fünften Typus lassen sich Moleküle abgrenzen. Die komplexen Additionsverbindungen nehmen nun eine eigenartige Mittelstellung zwischen den Typen 1 und 5 ein. Tendenz zur Bildung der oben erwähnten Anlagerungsverbindungen zeigen nur die Ionengitter, also zunächst Salze, weiterhin Oxyde, Sulfide usw. Angelagert werden entweder Stoffe, die Molekülgitter bilden, wie NH_3 , HCl , CO , H_2O , substituiertes Wasser, also

¹⁾ Einige der zahlreichen Beispiele: AgNO_3 und KNO_3 bilden ein Doppelsalz im Verhältnis 1 : 1, AgNO_3 und NaNO_3 nicht. CuCl_2 bildet mit LiCl ein Doppelsalz $\text{CuCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mit KCl dagegen: $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$ und $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. ABREG, Handbuch 2. 1. 1908.

Alkohole, Äther, substituiertes NH_3 , also Amine usw., oder Stoffe, die selbst wieder Ionengitter bilden; es bilden sich dann Doppelsalze, Doppeloxyde, Doppelsulfide usw.

Betrachten wir zunächst die Anlagerung von NH_3 , H_2O usw., so zeigt sich, daß es sich nur um solche Stoffe handelt, von denen man auf Grund anderer Beobachtungen weiß, daß sie ein mehr oder weniger ausgeprägtes Dipolmoment besitzen (Dielektrizitätskonstante, Brechungsindex u. a.). Symmetrische Stoffe ohne Dipolmoment, wie CH_4 oder CO_2 werden nicht angelagert.

Auf der Grundlage, daß es sich um Anlagerung von Dipolen an Ionengitter handelt, läßt sich nun diese Anlagerung rein elektrostatisch erklären unter Vermeidung irgendwelcher Valenzvorstellungen. Auf elektrostatischer Grundlage läßt sich die Anlagerungswärme von etwa NH_3 größenordnungsmäßig in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnen.

Die folgende Überschlagsrechnung, die auf ganz einfachen, schematisierten Modellvorstellungen aufgebaut ist und nur die Größenordnung der Wärmetönung liefern soll, benutzt einen Gedankengang von BILTZ und GRIMM¹⁾, nach dem die freiwerdende Wärmeenergie bei der Anlagerung von Dipolen an kristallisierte Salze die Differenz darstellt aus der reinen Anlagerungswärme, vermindert um die zur Aufweitung des Kristallgitters nötige Arbeit. Diese Gitteraufweitung ist nötig, weil die angelagerten Moleküle durchweg größer sind als die größten Lücken in dem Kristallgitter. Die Rechnung selbst ist aber ganz anders als bei BILTZ und GRIMM durchgeführt.

Nehmen wir als Typus der Ionengitter das NaCl -Gitter, so wechseln in der Entfernung von rund $3 \cdot 10^{-8}$ cm positive und negative Elementarladungen von $4,77 \cdot 10^{-10}$ el. stat. Einheiten ab. Das ergibt sehr starke elektrische Felder, in die elektrische Dipole, wie etwa NH_3 , hineingezogen werden. Da es hier nur auf die Größenordnung ankommt, soll anstatt mit dem Felde eines unendlich ausgedehnten Kristalls mit dem zwischen zwei einzelnen Elementarladungen in dem Abstände des NaCl -Gitters, also $2,8 \cdot 10^{-8}$ cm gerechnet werden. Der Fehler, der dabei begangen wird, ist nicht sehr groß, da die anderen Gitterpunkte im Kristall symmetrisch um das betrachtete Paar herumliegen und sich daher in ihrer Kraftwirkung weitgehend aufheben.

Aus der nachfolgenden Arbeit ergibt sich nun in Übereinstim-

¹⁾ BILTZ und GRIMM, Z. anorg. u. allg. Chem. 145 (1925), 63.

mung mit BILTZ¹⁾, daß ein Mol NH_3 in den Additionsverbindungen durchschnittlich einen Raum von 20—24 cm einnimmt. Ein Mol NaCl (Dichte 2,17) bildet einen Würfel von $26,9 \text{ cm}^3$, also rund 3,0 cm Seitenlänge. Ein Mol der Additionsverbindung von 1 Mol NH_3 würde dann einen Würfel von 49 cm^3 , also 3,68 cm Seitenlänge, einnehmen. Im gleichen Verhältnis müßte sich der durchschnittliche Gitterparameter ändern, d. h. von $2,8 \cdot 10^{-8}$ auf $3,45 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Es würde also entsprechend dem Schema der Fig. 1

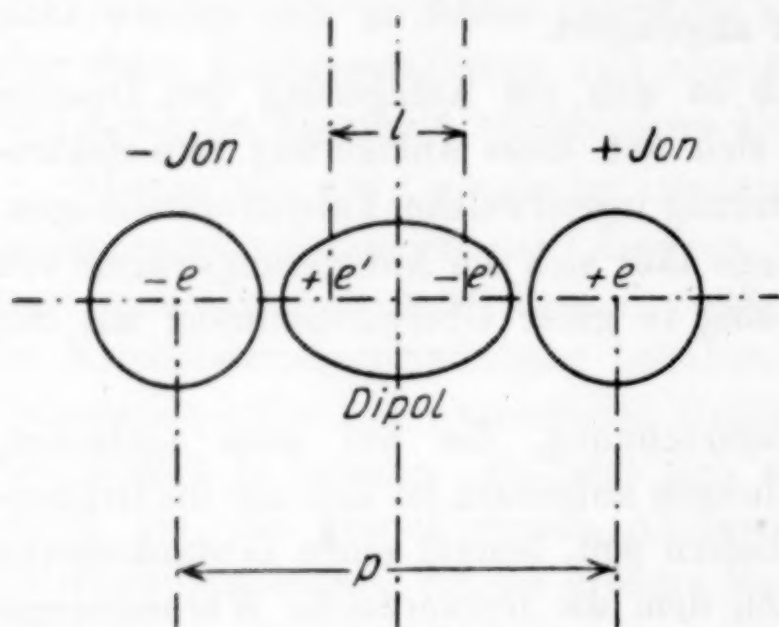


Fig. 1.

ein Dipolmolekül, etwa NH_3 , zwischen zwei elektrischen Punktladungen, dem positiven und negativen Ion des anlagernden Salzes, im Abstände von $3,45 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ sitzen. Die Energie, die frei wird, wenn ein Dipol aus dem Unendlichen in die gezeichnete Lage gebracht wird, läßt sich bei Kenntnis der Dipollänge l berechnen.

Sie ist gleich dem Unterschied des Potentials der beiden Punktladungen auf den Dipol, wenn dieser sich einmal im Unendlichen und dann in der gezeichneten Lage befindet. In unendlicher Entfernung ist das Potential 0, in der gezeichneten Lage ist das Potential des positiven Ions auf den Dipol

$$P_+ = ee' \left(\frac{1}{\frac{p}{2} - \frac{l}{2}} - \frac{1}{\frac{p}{2} + \frac{l}{2}} \right),$$

wo p den gedehnten Gitterparameter, e die Elementarladung der Ionen und e' die Ladung der Dipolschwerpunkte bedeuten. Das Potential des negativen Ions auf den Dipol ist das gleiche. Beide addieren sich in ihrer Wirkung, so daß sich ergibt:

$$P = 2ee' \left(\frac{1}{\frac{p}{2} - \frac{l}{2}} - \frac{1}{\frac{p}{2} + \frac{l}{2}} \right) = \frac{8ee'l}{p^2 - l^2}.$$

¹⁾ BILTZ und BIRK, Z. anorg. u. allg. Chem. 134 (1924), 13 und BILTZ und HERZER, Z. anorg. u. allg. Chem. 159 (1926), 96.

Die Ladungen e und e' sind einander gleich und gleich der Ladung eines Elektrons, also $4,77 \cdot 10^{-10}$ el. stat. Einheiten. p ist, wie oben erwähnt, $= 3,45 \cdot 10^{-8}$ cm. l , die Dipollänge des NH_3 -Moleküls, wird von HERZFELD¹⁾ zu $0,32 \cdot 10^{-8}$ angegeben. Also wird die freiwerdende Anlagerungsenergie

$$E = \frac{8 \cdot 4,77^2 \cdot 0,32 \cdot (10^{-10})^2 \cdot 10^{-8}}{(3,45^2 - 0,32^2)(10^{-8})^2}$$

$$= \frac{8 \cdot 4,77^2 \cdot 0,32}{3,45^2 - 0,32^2} \cdot 10^{-12} = \frac{58,3}{11,8} \cdot 10^{-12} = 4,95 \cdot 10^{-12}.$$

Dies ist die Arbeit in Erg, die bei der Anlagerung von 1 Molekül NH_3 an ein Gittermolekül vom Typus des NaCl frei werden würde. Es sei nochmals betont, daß dies nur eine größenordnungsmäßige Annäherung ist, da die Einwirkung der entfernteren Gitterionen auf das NH_3 -Molekül vernachlässigt ist. Für ein Mol $= 6,06 \cdot 10^{23}$ Moleküle macht das demnach:

$$6,06 \cdot 10^{23} \cdot 4,15 \cdot 10^{-12} = 3,0 \cdot 10^{12} \text{ Erg} =$$

$$3,0 \cdot 10^5 \text{ Joule} =$$

$$0,717 \cdot 10^5 \text{ cal} =$$

$$71,7 \text{ cal.}$$

Es wird nun nicht diese ganze Energie frei, sondern sie wird zum Teil verbraucht, um das ursprüngliche Gitter zu dehnen und dadurch für das NH_3 -Molekül, das größer ist als die größten Gitterlücken, aufnahmefähig zu machen. BILTZ und GRIMM²⁾ leiten diese Aufweitungsarbeit unter der Voraussetzung ab, daß der Gittertypus der gleiche bleibt und die BORN'sche Formel für die Gitterenergie:

$$U = \frac{511}{n} \cdot 10^{-8} \text{ Cal.}$$

auch für das gedehnte Gitter eine Gültigkeit behält. Sie weisen auch darauf hin, daß diese Voraussetzung sicher nicht zutrifft. Es sei hier ein anderer, mehr empirischer Weg zur Ermittlung der Aufweitungsarbeit versucht:

Aus dem Elastizitätsmodul ist die Kraft bekannt, die eine bestimmte Verlängerung eines Kristalls zu erzeugen vermag, daher auch durch Multiplikation dieser Kraft mit dem Weg, über den sie wirkt, das ist aber die erzeugte Verlängerung, die Arbeit, die diese

¹⁾ GEIGER-SCHEEL, Hdb. d. Phys. 22, S. 486. Neuerdings gibt übrigens SYRKIN, Z. anorg. allg. Chem. 174 (1928), 147 den allerdings sicher zu kleinen Wert von $0,14 \cdot 10^{-8}$ für die Dipollänge des NH_3 an.

²⁾ BILTZ und GRIMM, Z. anorg. u. allg. Chem. 145 (1925), 63.

Kraft leistet. Nun ist zwar die Dehnung bei der Einlagerung eines Ammoniakmoleküls sicher keine elastische, aber es bleibt doch der Zusammenhang des Gitters gewahrt, so daß sich der Elastizitätsmodul und somit die Arbeit nicht wesentlich ändern wird. Für die hier angestrebte Übersichtsrechnung wird die Annahme der elastischen Dehnung genügen.

Der Elastizitätsmodul ist definiert als

$$E = \frac{P \cdot l}{\lambda \cdot q},$$

wo P das dehnende Gewicht in kg, l die Länge des Versuchskristalls, λ die Verlängerung infolge der Dehnung in mm und q der Querschnitt des Kristalls in mm^2 ist. Der Zahlenwert des Elastizitätsmoduls ist bei Kristallen natürlich wegen ihrer vektoriellen Eigenschaften mit der Richtung veränderlich. Er schwankt zwischen 3000 und 4000 bei Steinsalzkristallen.

Ein Mol NaCl ist 58,5 g. Bei einer Dichte von 2,17 würde ein Mol also $58,5 : 2,17 = 26,9 \text{ cm}^3$ einnehmen. Das ergäbe einen Würfel von rund 3,0 cm Seitenlänge. Ein Mol NH_3 nimmt in den Anlagerungsverbindungen (siehe später) etwa 22 cm^3 ein. Die Anlagerung von 1 Mol NH_3 würde also aus dem Würfel von 3 cm Seitenlänge einen solchen von $\sqrt[3]{49} = 3,68 \text{ cm}$ machen. Es muß also nach allen drei Raumrichtungen eine Verlängerung des Würfels um $3,68 - 3,00 = 0,68 \text{ cm} = 6,8 \text{ mm}$ ¹⁾ bewirkt werden. Die dazu nötige Kraft ergibt sich wie folgt: E ist im Mittel 3500. $\lambda = 6,8 \text{ mm}$, q variiert von 30^2 mm^2 bis $36,8^2 \text{ mm}^2$. Wir rechnen mit dem Mittel:

$$\frac{900 + 1355}{2} = 1126 \text{ mm}^2.$$

l variiert von 30 bis 36,8. Mittel also 33,4 mm.

$$P = \frac{3500 \cdot 6,8 \cdot 1126}{33,4} = 802000 \text{ kg.}$$

$$1 \text{ kg} = 981000 \text{ Dyn.}$$

$$\text{Also } 7,97 \cdot 10^{11} \text{ Dyn.}$$

Diese wirken über eine Strecke von 0,68 cm. Das ergibt $5,34 \cdot 10^{11} \text{ Erg.}$

¹⁾ Aus dieser Verlängerung läßt sich schließen, daß die als starre Kugeln gedachten Ionen Na^+ und Cl^- um $0,82 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ auseinander drücken. Diese Entfernung genügt nicht, um ein NH_3 -Molekül, dessen Durchmesser zwischen $1,6$ und etwa $2,10^{-8}$ schwankend angegeben wird, unterzubringen. Es treten wohl Deformationen entweder der Ionen, des NH_3 oder beider ein, die den endgültigen Wert der Anlagerungswärme wohl verkleinern werden.

Diese sind aber in jeder der drei Raumrichtungen aufzuwenden.
Das macht

$$\begin{aligned} 1,61 \cdot 10^{12} \text{ Erg} &= \\ 1,61 \cdot 10^5 \text{ Joule} &= \\ 0,384 \cdot 10^5 \text{ cal} &= \\ 38,4 \text{ Cal.} & \end{aligned}$$

Daraus würde sich für die bei der Anlagerung nach außen abgegebene Energie ergeben:

$$71,7 - 38,4 = 33,3 \text{ Cal.}$$

Dieser Wert ist, wenn auch etwas zu groß, durchaus in der Größenordnung der beobachteten Werte, die zwischen 10 und 29 Cal liegen.¹⁾ Bei Zugrundelegung des SYRKIN'schen Wertes für das Dipolmoment des Ammoniaks würde sich ein nahe bei Null liegender Wert für die Anlagerungswärme ergeben.

Bei 2-wertigen Ionen würde sowohl die Anlagerungsarbeit als auch die Aufweitungsarbeit des Gitters größer werden, da das elektrische Feld bei 2-wertigen Ionen doppelt so stark wird. Ebenso wachsen aber auch die elastischen Kräfte, die zur Aufweitung des Gitters überwunden werden müssen.²⁾

Aus der Art der Berechnung der bei der Anlagerung von Dipolen, also etwa NH_3 , an Salze, freiwerdenden Wärmemenge geht hervor, daß alle speziellen Valenzvorstellungen vermieden sind. Die Valenz der Atome, an die das Dipolmolekül angelagert wird, spielt nur insofern eine Rolle, als durch die ein- oder mehrfache Ladung der das Salz aufbauenden Ionen das elektrische Feld und die elastischen Kräfte stärker oder geringer werden. Über die Zahl aber, wie viele Moleküle angelagert werden, also über die sogenannte Koordinationszahl, gibt unsere Überlegung keinen Anhalt. Es ist wohl verständlich, daß mit steigender Anlagerung die freiwerdende Energie immer kleiner wird.

Es ist schon früher versucht worden, die Koordinationszahl durch elektrostatische Betrachtungen zu deuten. MAGNUS³⁾ betrachtet aber immer nur die Wirkung eines Zentralions von positiver oder negativer Ladung entweder auf andere Ionen oder Dipolmoleküle unter gleichzeitiger Berücksichtigung der gegenseitigen Abstoßung

¹⁾ Vgl. Anm. 1) S. 303.

²⁾ Auf ihre Elastizität sind von zweiwertigen Ionengittern untersucht: CaCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4 . Ihre mittleren Elastizitätsmodule ergeben sich zu 7900, 6000, 6800.

³⁾ MAGNUS, Z. anorg. u. allg. Chem. 124 (1922), 289.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 181.

der angelagerten Teile. Es wird aber nicht berücksichtigt, wie das entgegengesetzt geladene Ion seinerseits auf die angelagerten Dipole wirkt. Dieser Fall ist natürlich in Lösungen mit freien Ionen weitgehend verwirklicht, nicht aber in festen Kristallen. Es ergibt sich dementsprechend immer nur eine bevorzugte Zahl der angelagerten Gruppen oder in seltenen Fällen zwei oder gar drei mögliche Koordinationszahlen.

In neuerer Zeit mehrten sich auch die Versuche, die Nebenvalenz und Koordinationszahl auf elektronentheoretischer Grundlage zu erklären.¹⁾ Doch beschränken sich alle diese Versuche auf die stabilen WERNER'schen Komplexe mit der Koordinationszahl 4 oder 6. Die Erklärungsversuche sind meist von dem Gedanken geleitet, auch in den Komplexen die Existenz einer edelgasähnlichen Anordnung der Elektronen um das Zentralion nachzuweisen. Sie können daher von vornherein keinen Aufschluß über die stark wechselnden Anlagerungszahlen in kristallisierten Salzen geben. Nur die beiden an letzter Stelle zitierten Arbeiten machen einen Unterschied zwischen den genannten „echten“ oder „starken“ Komplexen und den hier betrachteten „schwachen“ und weisen auf die Möglichkeit hin, daß diese beiden verschiedenen Arten von Komplexsalzen auch eine verschiedene Erklärung verlangen können. Es wird aber dort keine Erklärung für diese Komplexe versucht.

Die Betrachtungen von STRAUBEL und HÜTTIG²⁾ über die Möglichkeit, wie viele Gruppen von bestimmter Größe an ein Zentralion von bestimmter Größe angelagert werden können, geben vollends nur einen Aufschluß über die obere Grenze der Anlagerungsfähigkeit.

Es soll hier nun die versuchsweise Annahme eingeführt werden, daß die Zahl der in den einzelnen Verbindungen angelagerten NH_3 -Moleküle wesentlich mitbestimmt ist durch ihre und der übrigen Gitterbestandteile Symmetrie und die Möglichkeit ihrer kristallographischen Anordnung. Durch die neueren Arbeiten auf dem Gebiete der Gitterstruktur der Kristalle³⁾ ist ja bekannt geworden,

¹⁾ KOSSEL, Z. Phys. 1 (1920), 395; SIDGWICK, Journ. Chem. Soc. 123 (1923), 725; WELO und BAUDISCH, Nature 116 (1925), 606; BUTLER, Trans. Farad. Soc. 21 (1925), 349; BOSE, Z. Phys. 35 (1925), 213, 219; CABRERA, Journ. de Phys. et le Rad. 6 (1925), 276; PRIYADARANJA RAY, Z. anorg. u. allg. Chem. 174 (1928), 189; LESSHEIM und SAMUEL, Z. Phys. 43 (1927), 199.

²⁾ STRAUBEL und HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. 142 (1924), 133.

³⁾ NIGGLI, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, 1919. — WEISSENBERG, Z. Phys. 34 (1925), 406; Z. Kristallographie 62 (1925), 13.

daß in die einzelnen Raumgittertypen nicht eine beliebige Anzahl beliebig symmetrischer oder unsymmetrischer Gitterbausteine eingeordnet werden können. In jedem Gittertypus gibt es eine bestimmte Anzahl von Plätzen für Gitterbausteine ohne jegliche Symmetrie, an gewissen zahlenmäßig genau festgelegten Punkten des Gitters, auf Achsen, auf Symmetrieebenen oder dem Schnittpunkte solcher oder einem etwa vorhandenen Symmetriezentrum können nur Gitterbestandteile bestimmter und für jeden Gittertypus genau angebbarer Mindestsymmetrie Platz finden.

Nun ist ja von vornherein klar, daß damit gebrochene Anlagerungszahlen und Anlagerungszahlen wie 5, 7, 9 und 10 auch nicht erklärt werden können. Denn infolge der Unmöglichkeit anderer als 2-, 3-, 4- oder 6zähliger Achsen in den realen Kristallen können etwa 5 oder 7 angelagerte Moleküle niemals gleichwertig untergebracht werden. Gebrochene Anlagerungszahlen deuten auf entsprechend größere Elementarbereiche, in denen dann nur ganzzahlige Anlagerungszahlen auftreten. Bei Anlagerungszahlen, die nicht allein aus Faktoren 2 und 3 sich zusammensetzen, ist kristallographisch notwendig, daß nicht alle dieser angelagerten Moleküle strukturell gleichwertig sind. Jedenfalls ist aber die Vermutung naheliegend, daß, falls die Anlagerung energetisch möglich ist, und das ist durch die obigen Rechnungen erwiesen, die Existenz definierter kristallisierter Verbindungen nur davon abhängig ist, ob sich die gegebenen Bausteine zu einem kristallographisch möglichen Gitter zusammenbauen lassen. Von zahlenmäßigen Valenzwerten wird diese Anlagerung weitgehend unabhängig sein. Ein ähnliches Verhalten beobachten wir ja auch bei Metallverbindungen, bei denen die Valenz der einzelnen Komponenten keine Rolle spielt.

Im einzelnen werden sich diese gegenseitigen Abhängigkeiten erst durch eingehende röntgenographische Untersuchungen dieser Komplex- und Doppelverbindungen und ihre Auswertung im Sinne der Arbeiten von V. GOLDSCHMIDT¹⁾ ergeben können. Es werden also Symmetrie, Größe und Polarisierbarkeit der Gitterbausteine eine Rolle spielen. Diese sind bis jetzt nicht genügend bekannt, um bindende Aussagen machen zu können. Einiges läßt sich aber auch schon ohne weiteres einsehen. So z. B. lassen sich in einem trigonalen oder hexagonalen Gitter niemals vier gleichwertige Sub-

¹⁾ Geochemische Verteilungsgesetze I. bis VIII. Abhandlung der Norw. Akad. der Wissensch. 1923—1927.

stituenten unterbringen. Entsprechend in einem tetragonalen oder rhombischen Gitter keine sechs gleichen Substituenten, wohl dagegen in einem regulären. Auch ist, wie ja schon bei WERNER, das häufigere Vorkommen der Koordinationszahlen 4 und 6 gegenüber den ungeraden Zahlen durch das häufigere Vorkommen der entsprechenden Symmetrien in den Kristallen verständlich.

Leider läßt die äußerst feinpulverige Form der meisten Ammoniakkomplexsalze eine kristallographische Messung fast niemals zu, so daß auch hier wieder Röntgenmethoden herangezogen werden müßten. Jedenfalls aber verständlich, daß das Auftreten von Koordinationszahlen im kristallisierten Zustand in engem Zusammenhang mit dem Kristallgitter stehen muß.

Ähnlich werden auch die Verhältnisse bei den Doppelsalzen, Doppeloxiden usw. liegen. Die Möglichkeit des Aufbaus polarer Verbindungen unter Zugrundelegung rein elektrostatischer Kräfte ist durch die Betrachtungen von BORN, MADELUNG u. a. längst erwiesen. Ob die elektrostatischen Kräfte nun von gleichen oder verschiedenen Gitterbausteinen ausgeübt werden, ist zunächst gleichgültig. Ein Kristall, ein homogenes Diskontinuum, wie NIGGLI die Kristalle nennt, wird aber nur dann entstehen können, wenn die nötigen Symmetriebeziehungen für die einzelnen Bausteine erfüllt sind.

Daher wird es auch nötig sein, die Ammoniakadditionsfähigkeit nicht nur an den einfachen Halogeniden zu untersuchen, da zu erwarten ist, daß bei Einführung anderer Bausteine in die Kristallgitter die Additionsfähigkeit für NH_3 und auch andere Dipole sich ändern wird. Ein und dasselbe Metallkation, das nach der alten Auffassung stets die gleichen Nebenvalenzen oder „Affinitäten“ zu NH_3 betätigen müßte, wird dann in verschiedener Weise mit dem Ammoniak zu Komplexverbindungen zusammentreten. Ein Anfang zu derartigen Untersuchungen findet sich in der folgenden Arbeit.

Aachen, Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule, April 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. April 1929.

Über die Addition von Ammoniak an Bleinitrat und Bleisulfat.

Von W. KRINGS.

Mit 9 Figuren im Text.

In der vorhergehenden Arbeit wurde darauf hingewiesen, daß es von Interesse ist, nicht nur die Additionsfähigkeit der Halogen-salze¹⁾, sondern auch die anderer Salze für Ammoniak kennen zu lernen. Diese Versuche wurden zunächst beim Blei begonnen, das etwa in der Mitte zwischen den stark zur Komplexbildung neigenden Ionen der Übergangsreihen (Fe- und Pt-Familie) und den in komplex-chemischer Hinsicht trägen Alkalien und Erdalkalien steht. Schon bei Vorversuchen zeigte sich, daß entgegen dem Befund von F. EPHRAIM²⁾ das Bleisulfat eine ausgeprägte Additionsfähigkeit für NH_3 besaß, außerdem wurde das Bleinitrat untersucht.

I. Herstellung der Ammoniakate und deren Tensionsmessung.

a) Apparatur.

Die Herstellung und tensimetrische Untersuchung der Ammonia-kate geschah in einem Apparat, der im wesentlichen dem Tensi-

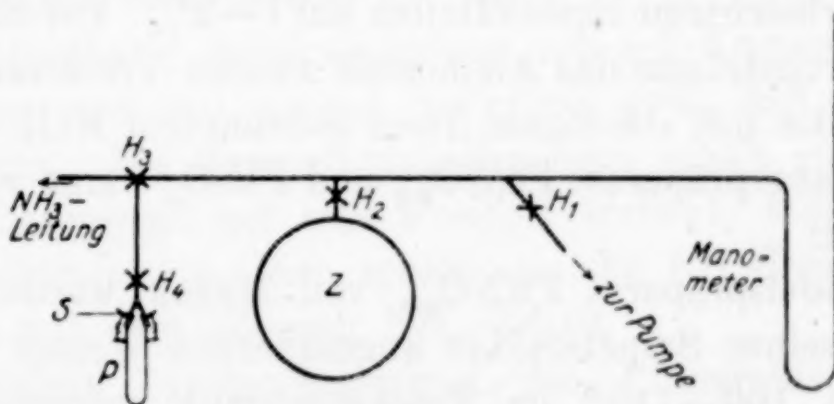


Fig. 1.

Eudiometer von HÜTTIG³⁾ nachgebildet war. Fig. 1 gibt eine Skizze einer der benutzten Apparaturen. Um auch bei Erhitzung des in

¹⁾ Zusammenfassender Bericht: W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 130 (1923), 93.

²⁾ F. EPHRAIM, Ber. 59 (1926), 1219.

³⁾ G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. 114 (1920), 161.

dem Reaktionsgefäß P enthaltenen Präparates den Schliff S und den Hahn H_4 dicht zu halten, war der Hahn H_4 mit einer Wasserkühlung versehen. Das Volumen der Apparaturen betrug rund 130 cm^3 , das des absperrbaren Zusatzvolumens Z rund 1000 cm^3 . Die Veränderung des Volumens der Apparatur durch das Steigen und Sinken des Manometers wurde berücksichtigt.

Bei bekannter Temperatur, bekanntem Druck und Volumen ließ sich die Menge Ammoniak, die in der Apparatur enthalten war, jederzeit berechnen, ebenso durch den Druckabfall oder -anstieg die an das Präparat angelagerte oder abgebaute Menge Ammoniak. Diese Rechnungen wurden sämtlich durch Benutzung zweckmäßig angelegter Nomogramme sehr vereinfacht.

Die benutzte Vakuumpumpe war ein Glaspumpenaggregat nach VOLMER der Firma Hanff & Buest, bestehend aus einer Quecksilber-Dampfstrahl- und einer Quecksilber-Diffusionspumpe. Zur Herstellung des Vorvakuums diente eine Wasserstrahlpumpe.

b) Materialien.

Das benutzte Ammoniak wurde von der I.-G. Farbenindustrie in einer Bombe bezogen. Es enthielt, durch den Geruch nachweisbar, ganz geringe Mengen von Verunreinigungen pyridinähnlicher Natur. Die ersten Anteile, die der Bombe entnommen wurden, enthielten ziemlich beträchtliche Luftmengen, erkenntlich daran, daß das Gas nicht vollständig von Wasser absorbiert wurde. Nach Entnahme eines Teiles des Bombeninhaltes sank der Gehalt an von Wasser nicht adsorbierbaren Bestandteilen auf $1-2\%$. Vor Eintritt in die Apparatur durchströmte das Ammoniak zwecks Trocknung eine 1 m lange Röhre, die mit stückigem frisch gebranntem Kalk gefüllt war.

Die Ausgangspräparate $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und PbSO_4 waren von folgender Beschaffenheit:

Das Handelspräparat $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ von MERCK wurde 3 mal aus schwach mit reiner Salpetersäure angesäuertem Wasser umkristallisiert und bei $100-110^\circ$ im Trockenschrank getrocknet. PbSO_4 wurde aus diesem hergestellt, indem die etwa 10% ige Lösung des 3 mal umkristallierten Produktes mit H_2SO_4 „pro Analysis“ von KAHLBAUM gefällt wurde. Das gefällte Produkt wurde auf einem SCHOTT'schen Glasfrittentrichter abgesaugt und nach kurzem Trocknen mit konzentrierter reiner Schwefelsäure abgeraucht, da sich bei den später zu besprechenden Dichtemessungen gezeigt hat, daß das gefällte Produkt zunächst immer noch etwas Salpetersäure enthält.

c) Allgemeine Untersuchungsmethode.

Die Ammoniakaufnahme durch die Präparate geschah mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Das Bleinitrat lagerte sehr schnell unter fühlbarer Wärmeentwicklung die ersten Ammoniakmoleküle an. Späterhin verlangsamte sich aber das Tempo der Anlagerung sehr, trotzdem intensiv gekühlt wurde, teils mit Eiskochsalz-Kältemischung, teils mit CO_2 -Schnee und Spiritus.

Beim Bleisulfat wurde ein merklicher Unterschied in der Bildungsgeschwindigkeit der Ammoniakate festgestellt, je nachdem das Salz frisch hergestellt war, oder ob es schon einmal zu Auf- und Abbauversuchen benutzt und dadurch stark aufgelockert war.¹⁾ Im letzteren Fall nahm es sogar bei Zimmertemperatur in einigen Tagen die ganze den jeweiligen Tensionen entsprechende Menge auf. Zur weiteren Untersuchung wurden dann die Präparate abgebaut, d. h. das angelagerte Ammoniak wurde ihnen in kleinen, jeweils bekannten Portionen entzogen. Es kamen dabei zwei Verfahren nebeneinander zur Anwendung:

1. Isothermer Abbau,
2. Aufnahme von p - T -Kurven.

Beim isothermen Abbau ergibt sich durch Anwendung der Phasenregel folgende Überlegung:

Trägt man in einem Diagramm den Gehalt des Präparates an Ammoniak als Abszisse auf gegen den beobachteten Gleichgewichtsdruck, so muß sich eine horizontale Gerade ergeben, solange zwei Bodenkörper vorliegen, und wechselnde Ordinaten bei den Gehalten, bei denen nur ein Bodenkörper vorliegt.

Die Untersuchung durch Aufnahme von p - T -Kurven kann dann erfolgen, wenn man mit einiger Sicherheit weiß, daß zwei Bodenkörper vorliegen. Bei Temperaturänderungen erhält man dann, da gemäß der Phasenregel nur eine Freiheit vorliegt, stets die dazugehörige Druckänderung. Man erhält also die NH_3 -Druckkurve des Bodenkörpers mit dem höheren NH_3 -Gehalt.

Die jeweilige Zusammensetzung des Präparates, also sein Ammoniakgehalt, wurde im allgemeinen aus Volum- und Druckmessung des angelagerten und wieder abgebauten Ammoniaks ermittelt. Wenn der Versuchsgang es zuließ, wurde diese Zusammensetzung gravimetrisch nachgeprüft, indem das Reaktionsgefäß am Schliff S abgenommen, mit einer geeigneten Kappe verschlossen und

¹⁾ Hierdurch erklärt sich wohl das schon mitgeteilte Ergebnis von F. EPHRAIM, dem es nicht gelang, an PbSO_4 Ammoniak anzulagern.

gewogen wurde. Da vor Beginn des Versuchs die angewandte Menge des Salzes in gleicher Weise eingewogen wurde, ergab der Gewichtszuwachs gegenüber dem Ausgangsgewicht stets eine Kontrolle des NH_3 -Gehaltes. Allerdings konnte das Gewicht bis zu einigen Milligramm falsch sein, da in dem Reaktionsgefäß an Stelle der bei Beginn des Versuchs enthaltenen Luft später teilweise NH_3 enthalten war, das entsprechend seinem geringeren Molekulargewicht ein nicht genau zu erfassendes Mindergewicht zeigen muß. Im allgemeinen war die Übereinstimmung zwischen den volumetrischen und den gravimetrischen NH_3 -Bestimmungen innerhalb dieser kleinen Fehlerquelle vorhanden, vor allem stets dann, wenn Auf- oder Abbau in einer oder wenigen großen Stufen vorgenommen war. Die Fehler wurden dann etwas größer, wenn die Apparatur sehr häufig evakuiert oder neu mit NH_3 gefüllt worden war. In solchen Fällen wurde der gravimetrischen Bestimmung der größere Wert beigelegt.

In einigen Fällen, wenn aus irgendwelchen Gründen die Präparate nicht bis zur Ammoniakfreiheit abgebaut wurden, wurde ihr NH_3 -Gehalt titriert. Die Übereinstimmung zwischen Gewichtsbestimmung und Titration war stets gut; bezüglich der Übereinstimmung mit der volumetrischen NH_3 -Bestimmung gilt das gleiche wie oben.

d) Ergebnisse.

1. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Fig. 2 zeigt einige der erhaltenen isothermen Abbaukurven des $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Die der Figur zugrunde liegenden Werte sind in den Tabellen 1—5 enthalten:

Tabelle 1.
Abbau bei -78° .

Gehalt des Präparats in Mol NH_3	Gleichgewichtsdruck in mm Quecksilber
7,12	33,2
14 Zwischenablesungen	.
6,52	33,2
6,48	32,9
6,445	32,7
6,325	30,0
6,31	28,9
6,275	27,2
6,23	24,5
6,13	16,5
6,05	6,3
5,90	5,0

Tabelle 2.
Abbau bei -37° .

Gehalt des Präparats in Mol NH_3	Gleichgewichtsdruck in mm Quecksilber
10,63	485
10,15	485
9,95	480
8,03	465
6,91	425
6,39	335
6,35	240
6,10	148
5,03	98
4,54	98

Tabelle 3.
Abbau bei $-21,2^{\circ}$.

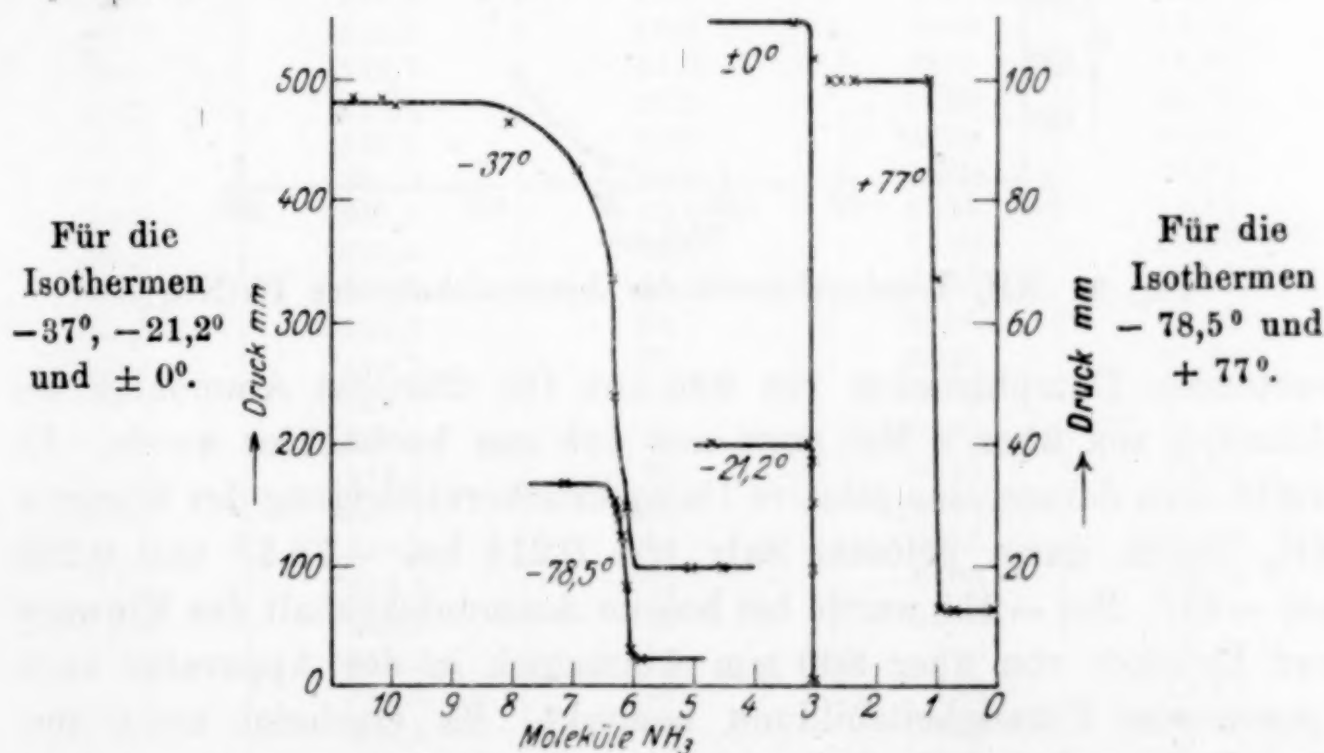
Gehalt des Präparats in Mol NH_3	Gleichgewichtsdruck in mm Quecksilber
4,74	200
3,11	200
3,07	185
3,06	150
3,03	7,3
3,02	3,2
3,01	2,8

Tabelle 4.
Abbau bei 0° .

Gehalt des Präparats in Mol NH_3	Gleichgewichtsdruck in mm Quecksilber
3,39	546
3,06	517,5
3,04	96,0
2,98	ungef. 1,0

Tabelle 5.
Abbau bei 77° .

Gehalt des Präparats in Mol NH_3	Gleichgewichtsdruck in mm Quecksilber	Gehalt des Präparats in Mol NH_3	Gleichgewichtsdruck in mm Quecksilber
2,75	100,0	0,97	13,0
2,61	100,0	0,95	13,0
2,39	100,0	0,73	13,0
1,107	100,0	0,04	13,0
1,007	67,0		

Fig. 2. Abbaukurven der Ammoniakate des $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Es ergibt sich aus vorstehendem, daß $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ drei Ammoniakate bildet, mit 6 Mol NH_3 , mit 3 Mol und mit 1 Mol. Ferner deuten die Abbaukurven darauf hin, daß streckenweise Mischkristallbildung sich bemerkbar macht, so bei -78° von etwa 6,5—6,0 Mol, bei -37° von etwa 8,0—6,0 Mol, während auf der Kurve von -21° , wenn überhaupt, nur eine geringe Mischkristallbildung von ungefähr 3,1—3,0

reicht. Bei 0° zeigt sich ungefähr dasselbe. Das Triammin und Monammin scheinen nicht merklich ineinander löslich zu sein. Die Löslichkeit von überschüssigem NH_3 im Hexammin scheint mit der Temperatur zuzunehmen. Ferner ist aus den Abbaukurven ersichtlich, daß oberhalb von 6,5 Mol nicht der dem flüssigen NH_3 bei $-78,5^\circ$ zukommende Druck von 43 mm sich eingestellt hat, sondern ein wesentlich niedrigerer von 33,2. In Übereinstimmung damit wurde beobachtet, daß das verdampfende flüssige NH_3 reichliche Salzmen gen, die es gelöst enthielt, ausschied. Es ließ sich sogar einmal bei einer ganz kleinen Einwage durch Kondensation von sehr viel NH_3 erreichen, daß diese in dem NH_3 vollkommen gelöst wurde. Dasselbe ergibt sich bei -37° , wo an Stelle des zu er-

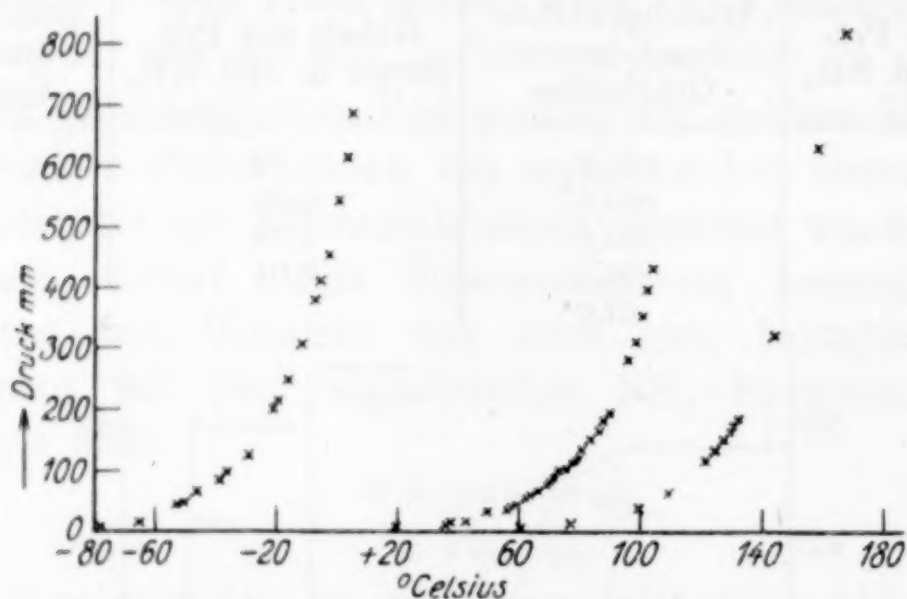


Fig. 3. NH_3 -Tensionskurven der Ammoniakate des $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

wartenden Dampfdruckes von 630 mm für flüssiges Ammoniak bei Gehalten von über 8 Mol stets nur 485 mm beobachtet wurde. Es ergibt sich daraus eine relative Dampfdruckerniedrigung des flüssigen NH_3 durch darin gelöstes Salz von 0,214 bei $-78,5^\circ$ und 0,230 bei -37° . Bei -21° wurde bei hohem Ammoniakgehalt der Einwage und Drucken von über 800 mm Ammoniak in der Apparatur auch spurenweise Flüssigkeitsbildung bemerkt. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß bei diesem hohen Druck noch eine gesättigte Lösung von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in flüssigem Ammoniak beständig sein könnte. Falls das den Tatsachen entspricht, ergibt sich eine relative Dampfdruckerniedrigung von ungefähr 0,4, also eine weitere bedeutende Zunahme der Löslichkeit des Salzes im flüssigen Ammoniak.

Die Fig. 3 gibt die Ammoniak tensionen der drei Ammoniakate in Abhängigkeit von der Temperatur an. Die Genauigkeit der Druckmessungen ist bei den Temperaturen, die sich leicht konstant

Tabelle 6.
Tensionskurve des 1-Ammins.

t in °C	T abs.	p , Druck in mm Hg	$\log p$	Q_0 in Cal.
60,0	333,2	4,8	0,681	14,30
77,0	350,2	13,0	1,114	14,31
99,1	372,3	40,5	607	14,36
108,8	382,0	65,0	803	14,41
121,0	394,2	119	2,076	14,37
124,0	397,0	135	130	14,40
127,0	400,2	153,5	186	14,40
129,0	402,2	166	220	14,38
130,1	403,3	179	253	14,36
131,0	404,2	184	265	14,38
143,8	417,0	325	512	14,42
158,0	431,2	630	799	14,41
167,0	440,2	818	913	14,37

Mittel: 14,38
 $\pm 0,04$

Tabelle 7.
Tensionskurve des 3-Ammins.

19,5	292,7	4,3	0,6335	12,48
36,0	309,2	10,3	1,0130	12,56
37,0	310,2	12,1	0825	12,52
42,0	315,2	16,0	2040	12,54
49,5	322,7	31,0	4915	12,55
56,2	329,4	37,0	5680	12,58
57,0	330,2	39,5	5965	12,57
57,8	331,0	41,3	6160	12,57
59,8	333,0	42,0	6230	12,65
62,2	335,4	55,1	7410	12,56
63,7	336,9	59,2	7720	12,56
66,6	339,8	66	8195	12,60
69,5	342,7	77	8865	12,60
70,5	343,7	81	9085	12,60
71,1	344,3	82	9140	12,63
72,4	345,6	92	9635	12,59
74,4	347,6	100	2,0000	12,61
75,0	348,2	101	0055	12,62
76,0	349,2	107	0290	12,62
76,5	349,7	110	0415	12,61
78,0	351,2	114	580	12,69
78,4	351,6	119	755	12,62
79,2	352,4	122	860	12,70
80,6	353,8	135	1305	12,61
82,8	356,0	151	1790	12,62
86,0	359,2	167	2225	12,64
87,4	360,6	183	2620	12,64
88,8	362,0	191	2810	12,64
95,7	368,9	280	4470	12,61
98,0	371,2	310	4915	12,61
100,0	373,2	353	5480	12,57
101,5	374,7	396	5975	12,56
103,0	376,2	433	6365	12,54

Mittel: 12,60
 $\pm 0,05$

halten lassen, etwa 1 mm (die Manometerangaben wurden nicht auf 0° reduziert, da eine solche Genauigkeit für die Auswertung nicht notwendig war). Die Temperaturmessungen sind von -78° bis -20° etwa auf $1-2^{\circ}$, darüber auf etwa $0,2^{\circ}$ genau. Bei Temperaturen, die sich nur kurze Zeit konstant halten lassen, ist der Fehler etwas größer, da vielfach das Gleichgewicht sich erst in längeren Zeiten einstellt, doch wurde der Fehler durch Einstellung des Gleichgewichts von oben und von unten in ziemlich engen Grenzen gehalten. Aus diesen Tensionsmessungen sind in nachher zu besprechender Weise die Anlagerungswärmen der Ammoniakmoleküle berechnet. Die Zahlenwerte zu den Tensionskurven ergeben sich aus den Tabellen 6—8.

Tabelle 8.

Tensionskurve des 6-Ammins.

t in $^{\circ}\text{C}$	T abs.	p , Druck in mm Hg	$\log p$	Q_0 in Cal. bei	
				$a = 0,0024$	$a = 0,006$
$-78,5$	194,7	5	0,699	8,09	7,44
$-65,5$	207,7	16	1,206	8,12	7,42
$-53,0$	220,2	45	653	8,14	7,38
$-51,5$	221,7	47	672	8,19	7,39
$-46,5$	226,7	66	819	8,23	7,40
$-38,5$	234,7	86	932	8,41	7,50
$-37,0$	236,2	98	991	8,42	7,46
$-29,5$	243,7	128	2,107	8,53	7,54
$-21,2$	252,0	201	303	8,50	7,55
$-20,0$	253,2	215	332	8,59	7,52
$-17,0$	256,2	248	394	8,62	7,52
$-12,0$	261,2	308	489	8,71	7,53
$-8,5$	264,7	380	580	8,71	7,50
$-6,5$	266,7	410	613	8,72	7,52
$-3,7$	269,9	455	658	8,77	7,53
± 0	273,2	545	736	8,83	7,51
$+ 2,9$	276,1	615	789	8,84	7,52
$+ 4,2$	277,4	638	838	8,84	7,48
Mittel:				8,52	7,48
				$\pm 0,28$	$\pm 0,06$

Bei der Aufnahme dieser Kurven wurde beobachtet, daß das Triammin in der Gegend von 110° schmilzt. Ein mit einem Präparat aus frisch durch Abbau hergestelltem Triammin von ziemlich genau der Formel $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{NH}_3$ entsprechender Zusammensetzung ergab als Schmelzp. $115,0-115,5^{\circ}$. Es zeigte sich ferner, daß der Schmelzpunkt der teilweise abgebauten Präparate sank. So begann ein Präparat, das nur wenig NH_3 verloren hatte, bei etwa 113° zu schmelzen, ein Präparat etwa der Zusammensetzung $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,80\text{NH}_3$ begann bei 109° zu schmelzen, ein solches mit

rund 2NH_3 schon bei $99,1^\circ$. Bei einem isothermen Abbauversuch eines Präparats bei der Temperatur des siedenden Wassers, also etwa $99,5^\circ$, war das Präparat mit einem Gehalt von 2,48 Mol bis 1,60 Mol breiig, also teilweise geschmolzen. Es besaß dann den konstanten Zersetzungsdruck von etwa 285 mm. Bei noch niedrigerem NH_3 -Gehalt stieg die Temperatur des Schmelzbegins wieder. Das reine Monammin war bei 175° noch nicht geschmolzen. Höher konnte es wegen des zu hohen NH_3 -Druckes nicht beobachtet werden. Naturgemäß schmolzen diese teilweise abgebauten Präparate nicht mehr vollständig, sondern ergaben einen trüben Brei des flüssigen Triammins mit festem Monammin.

2. $\text{Pb}(\text{SO}_4)$.

Einige Abbaukurven des PbSO_4 zeigt Fig. 4. Die dazugehörigen Werte sind in den Tabellen 9—11 enthalten. Es ist daraus

Tabelle 9.
Abbau bei $-78,5^\circ$.

Gehalt in Mol NH_3	Druck
7,95	43
· 12 Zwischen- ablesungen	·
4,57	43
4,19	28
4,18	24
4,17	18
4,16	13
4,15	3

Tabelle 10.
Abbau bei 21° .

Gehalt in Mol NH_3	Druck
2,82	830
2,61	830
2,44	830
2,23	715
2,09	240

Tabelle 11.
Abbau bei 47° .

Gehalt in Mol NH_3	(Druckwerte nur ungefähr)
1,68	720
1,63	690
1,61	560
1,55	450
1,38	450
0,47	450
0,08	450

zu ersehen, daß $\text{Pb}(\text{SO}_4)$ nur zwei Ammoniakate bildet, eines mit 4 Mol NH_3 und eines mit 2 Mol NH_3 . Außerdem nimmt das 4-Ammin bis zu einem Gehalte von 4,2 Mol überschüssiges Ammoniak auf, das 2-Ammin bildet anscheinend sowohl mit dem 4-Ammin, als auch mit

dem ammoniakfreien Salz Mischkristalle mit einem Gehalte von etwa 2,3 Mol bis rund 1,6 Mol. In flüssigem NH_3 ist PbSO_4 im Gegensatz zu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ nicht merklich löslich; denn es stellt sich bei $-78,5^\circ$ der richtige Dampfdruck des flüssigen NH_3 von 43 mm ein. Die Gleichgewichtseinstellungen bei den Ammoniakaten dieses Salzes gehen mit extremer Langsamkeit vor sich. Zumal beim 2-Ammin dauert eine Einstellung bis zu mehr als einem Monat. Es ist infolgedessen nicht jede dieser Gleichgewichtseinstellungen durch Erreichen des Gleichgewichtsdruckes ermittelt worden, sondern um Zeit zu sparen auf folgende Weise: Durch stärkeres Erhitzen wurde eine gewisse Ammoniakmenge ausgetrieben und dadurch ein bestimmter NH_3 -Druck in der Apparatur eingestellt. Hierauf wurde

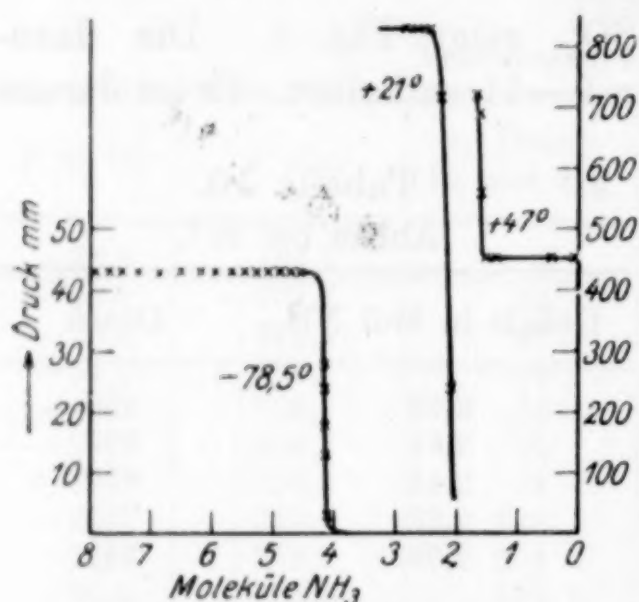


Fig. 4. Abbaukurven der Ammoniakate des PbSO_4 .

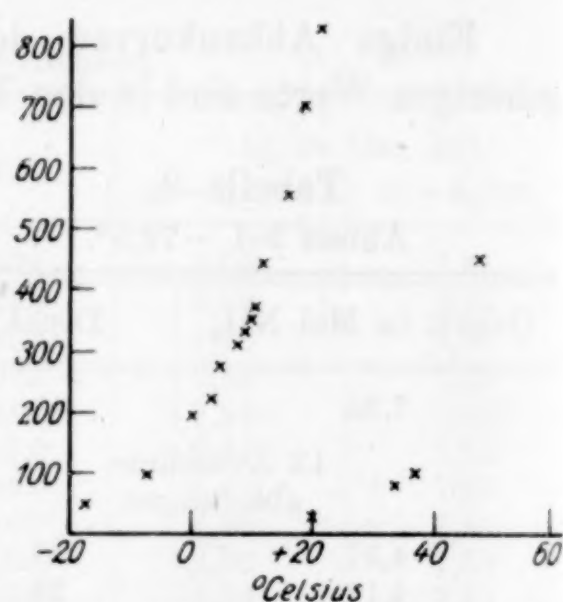


Fig. 5. NH_3 -Tensionskurven der Ammoniakate des PbSO_4 .

bei konstanter Temperatur beobachtet, ob der Druck in weiteren 3—4 Tagen stieg oder konstant blieb. Das Steigen des Druckes war stets gering, aber doch deutlich. Eine Absorption von Ammoniak nach Überschreitung des Gleichgewichts konnte dabei jedoch nur dann festgestellt werden, wenn der Gleichgewichtsdruck recht weit überschritten war.¹⁾ Die bei Bleisulfat für das Diammin angegebenen Druckwerte sind daher von wesentlich geringerer Genauigkeit als beim Bleinitrat. Sie reichen aber zur Ermittlung der Anlagerungswärme noch aus. Die p - T -Kurven des Ammoniakats gibt Fig. 5, die Tabellen 12—13 enthalten die dazugehörigen Werte.

¹⁾ Solche Über- und auch Unterschreitungserscheinungen sind in der Literatur mehrfach erwähnt, so z. B. bei Ammoniakaten von BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 124 (1922), 234; W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. 163 (1927), 240 und 176 (1928), 193. Besonders ausgeprägt beim Abbau des CaCO_3 , G. F. HÜTTIG, Z. angew. Chem. 41 (1928), 1034.

Tabelle 12.
Tensionskurve des 4-Ammins.

t in °C	T abs.	p , Druck in mm Hg	$\log p$	Q_0 in Cal.
-17,7	255,5	50	1,690	9,56
- 7,5	265,7	98	991	9,61
0	273,2	195	2,290	9,55
3,0	276,2	221	344	9,59
4,4	277,6	276	441	9,52
7,1	280,3	310	491	9,56
8,6	281,8	335	525	9,54
9,9	283,1	353	548	9,57
10,1	283,3	374	572	9,55
11,5	284,7	443	646	9,50
15,6	288,8	554	743	9,51
18,1	291,3	701	846	9,47
21,0	294,2	830	919	9,45

Mittel: 9,54
± 0,05

Tabelle 13.

Ungefähre Werte der Tensionskurve des 2-Ammins.

20,0	293,2	30	1,477	11,48
33,0	306,2	80	903	11,35
36,8	310,0	100	2,000	11,36
47,0	320,2	450	653	10,80

Mittel: 11,25
± 0,09

2. Ermittlung der Anlagerungswärme aus Tensionsmessungen.

Die Ermittlung der Wärmetönung Q_0 bei der Anlagerung von 1 Mol NH_3 an den Bodenkörper erfolgte nach dem nomographischen Verfahren von v. SANDEN¹⁾, das eine einfache zahlenmäßige Auswertung der Näherungsformel

$$\log p_{\text{NH}_3} = - \frac{Q_0}{4,571 \cdot T} + 1,75 \log T + a T + 3,3$$

gestattet.

Sie bezieht sich stets auf die Abgabe von 1 Mol NH_3 .

Über den Faktor a ist natürlich bei dem einigermaßen willkürlichen Bau der Näherungsformel mit ihrer „konventionellen“ chemischen Konstanten wenig auszusagen. Man kann höchstens prüfen, mit welchem Wert von a die Q_0 -Werte den geringsten Gang aufweisen. BILTZ²⁾ hat eine große Anzahl von Tensionsmessungen in dieser Weise ausgewertet und bei den Halogensalzen gefunden,

¹⁾ v. SANDEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 109 (1920), 126. In dieser Arbeit finden sich leider mehrere sinnstörende Druck- und Rechenfehler.

²⁾ W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 109 (1920), 111.

daß für die Monamine der Wert $a = 0,0017$ die besten Werte liefert; für Diammine 0,0018, für Hexamine 0,0024. Dagegen war a unabhängig von der Art der Kationen oder der Halogenionen. Es wurde daher diese bewährte Formel benutzt.

Die Genauigkeit der graphischen Ermittlung der Q_0 -Werte ist vollkommen ausreichend, sie ist größer als die Versuchsgenauigkeit; denn einige auf den Tensionskurven deutlich herausfallende Werte zeigen auch einen herausfallenden Q_0 -Wert. Die so erhaltenen Werte sind in den Tabellen 6—8 und 12—13 als Spalte 6 bzw. 7 aufgenommen. Man erkennt dort, daß für das $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ die mit dem BILTZ'schen Wert $a = -0,0024$ erhaltenen Werte einen deutlichen Gang aufweisen, während die mit $a = -0,006$ berechneten nur unregelmäßig und wenig um den Mittelwert schwanken. Auch

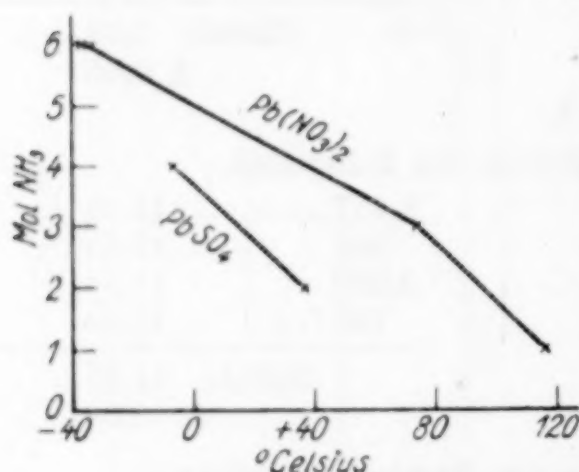


Fig. 6. Valenzisobaren.

bei dem $\text{Pb}(\text{SO}_4) \cdot 4\text{NH}_3$ läßt sich der geringe Gang durch die Wahl von $a = -0,0022$ an Stelle von $a = -0,0020$ fortschaffen. Es ergibt sich dann der nur unmerklich verschiedene Mittelwert von 9,48 an Stelle von 9,54. Der höhere a -Wert bedeutet physikalisch, daß die spezifische Wärme des an der betreffenden Reaktion beteiligten höheren Ammins einen merklich stärkeren Temperaturkoeffizienten

hat als das beteiligte niedere Ammin. Beim $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ sind die Abweichungen mit dem BILTZ'schen Wert derart groß, daß aus den Tensionen wohl auf diesen höheren Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärme des $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ geschlossen werden darf. Um einen Vergleich mit den Messungen von BILTZ an den Halogeniden des Bleis zu ermöglichen, sind in Fig. 6 noch die Valenzisobaren nach der Definition von BILTZ¹⁾ aufgezeichnet. BILTZ versteht hierunter das Diagramm, das auf der Ordinate den Ammoniakgehalt in Molen, auf der Abszisse die Temperatur angibt, bei der der Dissoziationsdruck den willkürlich gewählten Vergleichswert von 100 mm Quecksilber annimmt.

Bestimmung der Dichte der Ammoniakate.

Zur Beurteilung der Gitteraufweitung, die, wie in der vorstehenden Arbeit gezeigt wurde, eine große Bedeutung für die Bildung der Kom-

¹⁾ W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 130 (1923), 104.

plexverbindungen besitzt, ist die Kenntnis ihrer Dichten erforderlich. Da es sich hier um feinpulverige Substanzen handelt, ist die pyknometrische Methode zur Dichtebestimmung die einzig anwendbare. Da aber ein Teil der Präparate, nämlich die mit hohem Ammoniakgehalt, sehr leicht zersetzlich ist, mußte auch an dieser Methode noch eine Reihe von Veränderungen angebracht werden. Als Pyknometerflüssigkeit konnte natürlich wegen der Zersetzlichkeit der Ammoniakate Wasser nicht verwandt werden. Es wurde Xylol und Toluol, und anfangs eine Benzinfraktion verwandt. Letztere bewährte sich aber nicht und wurde bald fallen gelassen.

Zu den endgültigen Bestimmungen wurde ein Pyknometer der gebräuchlichen Form mit eingeschliffener Glascapillare von ungefähr 30 cm³ Inhalt benutzt. Seinen Wasserinhalt bei den verschiedenen Temperaturen zeigt folgende Tabelle:

Tabelle 14.

Wasserinhalt des Pyknometers bei den verschiedenen Temperaturen.

Luftgewicht der Wasser- füllung in g	Red. Gewicht in g	Pyknometer- volum bei t° in cm ³	Temp. ° in C	Pyknometer- volum bei 16,4 cm ³	Abstand vom Mittel	f ²
29,9942	30,0260	30,0592	16,4	30,0592	-0,0006	36
29,9895	30,0213	30,0601	17,6	30,0592	-0,0006	36
29,9975	30,0293	30,0593	15,8	30,0597	-0,0001	1
29,9758	30,0076	30,0636	20,4	30,0606	+0,0008	64
29,9864	30,0182	30,0612	18,3	30,0598	±0,0000	0
30,0049	30,0367	30,0586	14,0	30,0604	+0,0006	36
30,0089	30,0407	30,0567	12,5	30,0596	-0,0002	4
30,0048	30,0366	30,0585	14,2	30,0603	+0,0005	25
29,9728	30,0046	30,0620	20,8	30,0594	-0,0004	16
29,9688	30,0006	30,0620	21,3	30,0583	-0,0013	225
29,9654	29,9972	30,0647	22,2	30,0611	+0,0013	169

Mittel: 30,0598 cm³
± 0,0008

Der mittlere Fehler ergibt sich zu:

$$F_m = 10^{-4} \cdot \sqrt{\frac{\sum f^2}{n-1}} = 10^{-4} \cdot \sqrt{\frac{612}{10}} = 0,0008 \text{ cm}^3.$$

Die Umrechnung von den verschiedenen Temperaturen auf 16,4° geschah unter Benutzung des Wertes $\frac{1}{40000}$ für den kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases und mit den Dichten des Wassers, wie sie im LANDOLT-BÖRNSTEIN (1923) für die verschiedenen Temperaturen angegeben sind. Alle Wägungen wurden auf den luftleeren Raum bezogen,

Mit Hilfe des so bestimmten Raumes des Pyknometers wurden dann zunächst die Dichten der verwendeten Flüssigkeiten bestimmt. Die Bestimmung für Toluol, mit dem die endgültigen Messungen ausgeführt wurden, sind in Tabelle 15 angeführt.

Tabelle 15.

Toluolfüllung (Luftgewicht) in g	Red. Gewicht in g	Dichte	Temp. in ° C
25,8802	25,9113	0,8621	20,3
25,8492	25,8808	0,8610	21,45
25,8468	25,8782	0,8609	21,55
25,8326	25,8637	0,8604	22,1

Durch geradlinige graphische Inter- bzw. Extrapolation wurden die Dichten für die übrigen Temperaturen, die ja stets in der nahen Umgebung der angeführten liegen, erhalten. Nur für die später zu erwähnenden Bestimmungen bei $-78,5^{\circ}$ genügte dieses Verfahren nicht. Dort sind einige Dichtebestimmungen, die später erwähnt werden, ausgeführt worden. Die angegebenen Temperaturen des Pyknometerinhaltes wurden durch zweistündiges Einstellen in ein größeres Wasserbad, dessen Temperatur sich nur sehr langsam änderte, erreicht. Die Badtemperatur wurde mit einem $\frac{1}{10}^{\circ}$ -Thermometer abgelesen. Um unnötige Rechenarbeit zu ersparen, wurde mit Hilfe der erwähnten Dichtebestimmungen eine graphische Darstellung angefertigt, die das Grammgewicht des mit Toluol, Xylol oder Benzin vollständig gefüllten Pyknometers, bezogen auf den luftleeren Raum, in Abhängigkeit von der Temperatur enthielt. Denn wegen der stark wechselnden Zimmertemperatur konnten die endgültigen Dichtebestimmungen nicht stets bei derselben Temperatur durchgeführt werden. Die graphische Darstellung ersparte so einerseits viele Bestimmungen des Pyknometerinhaltes bei den wechselnden Temperaturen, andererseits glich sie durch die Kurvendarstellung die Fehler der Einzelbestimmungen aus.

Bei pyknometrischen Dichtebestimmungen wird im allgemeinen verlangt, daß die anhaftenden winzigen Luftbläschen durch Kochen des Pyknometerinhaltes oder Evakuieren entfernt werden. Diese beiden Verfahren sind bei den Ammoniakaten, die dabei leicht Ammoniak verlieren würden, nicht angängig. Es wurde daher zunächst mit den reinen Salzen $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und PbSO_4 versucht, ob die Luftbläschen nicht auch durch 5—10 Minuten langes intensives Umrühren der Substanz mit einem dünnen Glasstab unter der Pykno-

meterflüssigkeit zu vertreiben seien. Es zeigte sich nach Ausschaltung verschiedener anderer Fehlerquellen, daß die Vertreibung der Luftbläschen durch Kochen, Evakuieren und Rühren zum gleichen Resultat führte. Schon bei diesen Versuchen zeigte sich, daß bei den reinen Ausgangssalzen $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und PbSO_4 Schwankungen der Dichte auftraten, die über die Versuchsfehler hinausgingen. Da auch die Literaturangaben ziemlich schwankende Werte aufwiesen, wurden zunächst die Dichten der reinen Salze nachgeprüft.

Dichte von Bleinitrat und Bleisulfat.

Es wurde vermutet, die Dichteschwankungen hingen von der Art der Darstellung des Präparates ab. Um dies klar zu stellen, wurden größere Mengen der Präparate, auf möglichst verschiedene Weisen dargestellt:

1. Mehrfach umkristallisiertes $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ wurde aus destilliertem Wasser langsam in groben Kristallen kristallisieren gelassen und bei $120-130^\circ$ getrocknet.

2. Dasselbe wurde aus heißem destillierten Wasser unter ständigem Rühren durch schnelle Abkühlung in feiner Form kristallisieren gelassen.

3. Aus einer konzentrierten etwa 50%igen Lösung in destilliertem Wasser wurde das Salz durch konzentrierte HNO_3 (spez. Gew. 1,40) gefällt und 3 Stunden bei 180° getrocknet. Dieses letzte Präparat zeigte nach längerem Aufbewahren einen deutlichen Geruch nach Stickoxyden, der auf anhaftende Salpetersäure zurückgeführt wurde. Zur Feststellung des Gehaltes an dieser wurde eine gewogene Menge gelöst, mit überschüssiger Natronlauge versetzt und nachher zurücktitriert. Es ergab sich ein Gehalt von etwa 0,012%, also eine Menge, die auf die Dichtebestimmung ohne Einfluß bleibt.

Das PbSO_4 wurde zunächst in einer Menge von etwa 300 g durch Fällung einer 20%igen Lösung reinsten, 3mal umkristallisierten Nitrats mit verdünnter H_2SO_4 (1:4) bei 20° gefällt, in einem Glasfiliertiegel abgesaugt und $2\frac{1}{2}$ Stunde bei 130° getrocknet, verrieben und nochmals $\frac{1}{2}$ Stunde getrocknet. Dann wurden vier gleiche Teile des Präparates verschieden weiter behandelt.

1. 3 Stunden bei $180-210^\circ$ getrocknet.

2. $1\frac{1}{2}$ Stunden bei 600° im elektrischen Ofen geglüht.

3. Mit konz. H_2SO_4 in einer Porzellanschale abgeraucht bis zum Verschwinden der SO_3 -Dämpfe.

4. wie 3., dann $\frac{1}{2}$ Stunde bei 600° im elektrischen Ofen geglüht.

Bei PbSO_4 wurden auch einige Bestimmungen mit H_2O als Pyknometerflüssigkeit ausgeführt, die allerdings wegen schlechter Benetzung der Präparate, besonders der bei 600° geglähten, einige Ungenauigkeiten in sich schlossen. In Xylol und Toluol sanken alle Präparate vollständig unter. Über die Resultate berichtet Tabelle 16.

Tabelle 16.

Dichte des $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

d		d im Mittel		Temp. in °C	Einwage in g
in Benzin	in Toluol	in Benzin	in Toluol		
a) Grob kristallisiert.					
4,540	—	4,544	—	22,35	7,5786
4,515	—		—	19,80	4,3051
4,567	—		—	22,25	5,8110
4,553	—		—	20,90	5,1247
—	4,521	—	4,521	21,30	4,7766
—	4,512	—		22,05	4,3364
—	4,528	—		21,90	4,2232
b) Fein kristallisiert.					
4,534	—	4,549	—	22,5	7,4066
4,550	—		—	20,70	7,2811
4,566	—		—	21,70	4,8266
4,546	—		—	21,92	7,3026
—	4,512	—	4,518	21,60	4,8101
—	4,523	—		22,30	4,7302
c) Mit Salpetersäure gefällt.					
4,567	—	4,564	—	20,65	5,0818
4,566	—		—	20,30	6,0474
4,560	—		—	21,20	5,2311
—	4,511	—	4,536	22,42	3,7558
—	4,544	—		21,42	4,1892
—	4,558	—		21,40	4,3364
—	4,533	—		21,75	4,3364

Dichte des PbSO_4 .

d			d im Mittel			Temp. in °C	Einwage in g
in Wasser	in Benzin	in Toluol	in Wasser	in Benzin	in Toluol		
a) Bei 180° — 200° getrocknet.							
—	6,050	—	—	} 6,158	—	21,65	4,0750
—	6,128	—	—		—	20,05	4,1731
—	6,222	—	—		—	21,00	4,3395
—	6,119	—	—		—	20,82	3,9671
—	6,190	—	—		—	20,20	3,9671
—	6,160	—	—		—	22,50	4,0493
—	6,235	—	—	—	—	22,40	4,0493
—	—	6,058	—	—	} 6,065	21,32	4,5792
—	—	6,071	—	—		22,01	3,6493

Tabelle 16 (Fortsetzung).

<i>d</i>			<i>d</i> im Mittel			Temp.	Einwage
in Wasser	in Benzin	in Toluol	in Wasser	in Benzin	in Toluol	in ° C	in g
b) Bei 600° geglüht.							
6,050	—	—	} 6,030	—	—	18,9	4,6213
5,980	—	—		—	—	20,0	5,2006
—	5,91	—	—	} 5,72	—	21,2	5,9574
—	5,77	—	—		—	22,2	3,4658
—	6,08	—	—		—	22,9	3,6976
—	5,79	—	—		—	19,9	4,1380
—	5,65	—	—		—	17,03	3,8850
—	5,77	—	—		—	19,05	4,0580
—	5,81	—	—		—	19,65	4,4580
—	6,015	—	—		—	20,90	3,9436
—	5,45	—	—		—	22,80	4,3561
—	6,13	—	—		—	20,10	4,5514
—	6,18	—	—		—	20,82	3,8552
—	6,18	—	—		—	21,62	4,2990
—	6,26	—	—		—	20,60	4,2990
—	—	6,096	—	—	} 6,086	21,36	3,2369
—	—	6,091	—	—		20,95	3,2369
—	—	6,076	—	—		21,48	4,8914
—	—	6,080	—	—		21,50	4,8914

c) Mit H₂SO₄ abgeraucht.

6,265	—	—	} 6,272	—	—	17,2	3,6678
6,388	—	—		—	—	17,3	6,4710
6,172	—	—		—	—	17,3	4,6766
6,254	—	—		—	—	15,1	6,2367
6,264	—	—		—	—	20,1	4,4615
6,271	—	—		—	—	17,9	3,4958
6,272	—	—		—	—	16,7	3,8202
6,292	—	—		—	—	15,9	3,4285
—	6,15	—	} 6,159	—	—	23,1	4,4744
—	6,17	—		—	—	23,0	6,1864
—	6,157	—		—	—	19,9	5,6578
—	—	6,279	—	—	} 6,287	22,98	3,5112
—	—	6,324	—	—		21,20	3,8732
—	—	6,257	—	—		22,70	3,6208

d) Wie c) und 1/2 Stunde bei 600° geglüht.

—	—	6,245	—	—	} 6,243	23,50	3,1604
—	—	6,232	—	—		23,35	3,5782
—	—	6,252	—	—		23,40	3,5782

e) Wie d) und 1 Stunde bei 600° geglüht.

—	—	6,159	—	—	} 6,163	21,98	3,5298
—	—	6,161	—	—		18,80	3,5298
—	—	6,168	—	—		19,74	4,1754

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß die Dichte des Nitrats weitgehend von der Herstellungsweise unabhängig ist. Die auftretenden Schwankungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Viel erheblicher sind die Herstellung und Vorbehandlung bei PbSO₄ von

Einfluß. In allen Fällen wird durch das Glühen die Dichte erniedrigt und zwar durch längeres Glühen stärker als durch kurze Glühdauer.¹⁾ Dies ist wohl so zu erklären, daß durch das Glühen die Präparate sintern und dabei kleine Hohlräume einschließen, die von der Pyknometerflüssigkeit nicht mehr ausgefüllt werden können. Das mit Schwefelsäure abgerauchte Präparat ist deutlich dichter als das nur gefällte. Es ist auch merklich grobkristalliner als das letztere. Bei dem Abrauchen entweichen dem schon vollkommen trockenen Salz noch ziemliche Mengen von braunen NO_2 -Dämpfen. Auch dieser Gehalt an Salpetersäure dürfte zu der Dichteverminderung beitragen. Diese Abweichungen liegen deutlich außerhalb der Fehlergrenzen. Sie sind aber wohl nicht in der wirklichen Dichte des Materials, sondern in seiner Ausbildungsform begründet. Der wahren Dichte des PbSO_4 kommt jedenfalls der höchste Wert am nächsten. Er ist den späteren Rechnungen zugrunde gelegt. Bei diesen Bestimmungen zeigte sich deutlich, daß das Benzin ganz unregelmäßige Werte liefert, die weit über die Versuchsfehler herausgehende Schwankungen aufweisen. Es scheint dies an schlechter Benetzung zu liegen, das Benzin wurde daher zu den weiteren Bestimmungen nicht mehr verwandt.

Dichtebestimmung der Ammoniakate.

Bei der Bestimmung der Dichte der Anlagerungsprodukte wurde von vornherein darauf verzichtet, die Dichte eines genau definierten Anlagerungsproduktes zu bestimmen. Denn bei der leichten Zersetzlichkeit wäre es während der Wägungen nicht zu vermeiden gewesen, daß das Präparat etwas Ammoniak verlor und doch kein genau definiertes Produkt mehr darstellte. Aus diesem Grunde wurde bei der Herstellung der zur Dichtebestimmung dienenden Präparate der NH_3 -Gehalt nur ungefähr auf den gewünschten gebracht, und der genaue Gehalt erst nach der Bestimmung durch Titrieren ermittelt. Da nun aus den zuerst besprochenen Abbauversuchen bekannt ist, bei welchen NH_3 -Gehalten ein Bodenkörper (Mischkristalle) und bei welchen zwei Bodenkörper vorhanden sind, kann man dann die gefundene Dichte direkt als die eines Mischkristalls ansprechen oder die gefundene Dichte in die Werte für die beiden Bestandteile des heterogenen Gemisches zerlegen. Letz-

¹⁾ Eine ähnliche Erniedrigung der Dichte durch Glühen fanden auch RUER und KUSCHMANN bei CuO , erhalten durch Glühen von basischem Nitrat und SiO_2 . Z. anorg. u. allg. Chem. 166 (1927), 257.

teres geschieht durch die Überlegung, daß die spezifischen Volumina eines heterogenen Gemisches sich additiv verhalten. Da man durch die NH_3 -Titration die Zusammensetzung kennt und damit auch das Mengenverhältnis der Bestandteile des Gemisches, kann man, von Gemischen des NH_3 -freien Salzes mit dem niedrigsten Komplex ausgehend, zunächst dessen Dichte bestimmen, von diesem zu dem nächst höheren fortschreiten usw.

Bei den Präparaten mit niedrigem NH_3 -Gehalt war die Ausführungsform der pyknometrischen Methode die gleiche wie bei den NH_3 -freien Salzen, bei den Präparaten mit hohem NH_3 -Gehalt, also hohem Zersetzungsdruck bei Zimmertemperatur, muß dagegen mit einem verschlossenen druckfesten Pyknometer gearbeitet werden, das weiter unten beschrieben ist. Die Herstellung der Präparate und die überschlägliche Berechnung ihres NH_3 -Gehaltes geschah genau wie bei den Abbauversuchen.

Die Präparate wurden in das Pyknometer eingewogen, mit Xylol oder Toluol überschichtet und standen dann mehrere Stunden in einem Wasserbad von Zimmertemperatur. Hierbei verlor das Präparat NH_3 , das durch die Flüssigkeit hinausperlte. Das gab Anlaß zu drei Fehlerquellen:

1. Das Gewicht der Einwage wurde vermindert.
2. Die Pyknometerflüssigkeit konnte NH_3 aufnehmen und so ihr spezifisches Gewicht verändern.
3. Es konnten NH_3 -Bläschen am Präparat hängen bleiben und so die Ausfüllung des nicht von Salz erfüllten Raumes mit der Pyknometerflüssigkeit verhindern.

Die mögliche Wirkung der ersten Fehlerquelle wurde dadurch untersucht, daß ein Präparat unter Xylol mehrere Stunden aufbewahrt und die abgegebene NH_3 -Menge durch einen darüber befestigten, mit Xylol gefüllten Trichter aufgefangen und gemessen wurde. Sie erreichten in keinem Falle 1 cm^3 , blieben also weit unter 1 mg . Selbst wenn man noch einen Teil NH_3 hinzurechnet, der in dem Xylol in Lösung geblieben sein könnte, kann der durch Entweichen von NH_3 verursachte Gewichtsverlust wenige Milligramm kaum übersteigen. Gelegentlich wurde das Xylol aus dem Pyknometer nach Beendigung des Versuchs mit Wasser geschüttelt und sein NH_3 -Gehalt titriert. Die gelöste Menge lag immer um 1 mg herum oder war geringer.

Zur Untersuchung des Einflusses der zweiten Fehlerquelle wurde Xylol durch mehrstündiges Durchleiten von NH_3 mit diesem ge-

sättigt und seine Dichte analog wie die des reinen Xylols untersucht. Die Dichtekurve in Abhängigkeit von der Temperatur lief vollständig der des reinen Xylols parallel und lag so viel unterhalb, daß die Gewichts-differenz bei vollständig gefülltem Pyknometer etwa 1,6 mg ausmachte. Bei den Versuchen wurde aber das Xylol nie mit NH_3 gesättigt. Durch Subtraktion von 1 mg vom Gewicht des mit der Substanz und Xylol gefüllten Pyknometers wurde dieser Fehler in erster Annäherung kompensiert.

Die dritte Fehlerquelle ist die unangenehmste. Sie ist auch der Grund der schließlichen Fehlergrenze von etwa 10%. Es zeigte sich zwar, daß durch längeres Rühren die NH_3 -Bläschen weitgehend verjagt werden können; aber ganz vollständig lassen sie sich wohl nicht beseitigen. Allgemein zeigte es sich, daß es vorteilhaft war, nicht ganz frische Präparate zu verwenden, sondern solche, die einige Zeit gelagert hatten. Diese gaben bedeutend weniger NH_3 ab, wahrscheinlich, weil die äußeren Teile der Körner an NH_3 verarmt waren und weniger nach außen diffundieren ließen. Es machte sich auch stets ein deutliches Zusammenbacken der Präparate beim Aufbewahren bemerkbar.

Nach der letzten Wägung wurde das Pyknometer samt Inhalt in ein großes Becherglas mit eingestellter verdünnter H_2SO_4 gebracht, aufgeköcht, um den Komplex zu zerlegen, und die überschüssige H_2SO_4 mit NaOH zurücktitriert und daraus der NH_3 -Gehalt berechnet.

Ergebnisse.

Die Resultate der Dichtebestimmungen an Präparaten mit niedrigem NH_3 -Gehalt sind in Tabelle 17 zusammengefaßt.

Tabelle 17.

a) Ammoniakate des $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Einwage	davon mg NH_3	Mol NH_3	Dichte	spez. Volumen
1,8755	38,1	0,403	4,034	0,2479
2,1979	62,7	0,571	3,939	0,2539
1,3701	47,1	0,693	3,781	0,2616
2,0994	110,6	1,082	3,443	0,2904
2,6605	142,5	1,101	3,343	0,2990
0,5158	28,1	1,119	3,584	0,2790
0,8480	47,3	1,149	3,401	0,2940
1,6930	96,7	1,178	3,423	0,2924
2,3662	225,4	2,048	3,090	0,3236
1,0397	116,4	2,452	2,965	0,3373
1,3651	160,3	2,588	2,921	0,3423

Tabelle 17 (Fortsetzung).

b) Ammoniakate des PbSO_4 .

Einwage	davon mg NH_3	Mol NH_3	Dichte	spez. Volumen
2,8024	63,7	0,414	5,213	0,1919
2,3899	55,3	0,421	5,286	0,1892
1,3083	40,4	0,567	4,506	0,2219
1,1615	46,7	0,746	4,456	0,2244
2,0135	92,3	0,856	4,314	0,2318
1,5853	77,2	0,912	4,228	0,2365
1,0598	53,1	0,941	4,394	0,2277
1,3177	69,4	0,991	4,355	0,2296
1,3739	79,9	1,066	4,297	0,2327
2,2068	129,0	1,097	4,168	0,2399
1,2135	73,5	1,148	4,156	0,2407
1,1329	76,4	1,284	3,821	0,2617
2,1208	151,5	1,363	3,804	0,2629
0,7098	73,6	2,062	3,483	0,2871
1,5139	168,6	2,180	3,446	0,2902
0,4593	51,5	2,249	3,376	0,2962
0,9170	104,5	2,289	3,352	0,2984
1,0073	120,2	2,455	3,137	0,3193
0,9513	115,8	2,467	3,082	0,3247
1,1500	148,3	2,636	2,891	0,3460
1,1523	157,0	2,809	3,060	0,3269
1,7913	296,5	3,532	2,609	0,3833

Meßmethode für die leicht zersetzlichen Ammoniakate.

Die oben diskutierten Fehlerquellen werden natürlich um so größer, je höher der NH_3 -Gehalt der zu untersuchenden Präparate ist. Denn der Zersetzungsdruck überschreitet schließlich schon bei Zimmertemperatur eine Atmosphäre. Es wurde deswegen ein verschlossenes und drucksicheres Pyknometer entworfen, das bei tiefen Temperaturen mit der Pyknometerflüssigkeit gefüllt werden konnte. Nach mehreren Abänderungen wurde schließlich folgende Form verwendbar gefunden:

Als Pyknometergefäß diente der Reaktionsraum P der Apparatur, an den aber seitlich eine mit einem druckgesicherten Hahn H geschlossene Capillare K angebracht wurde (Fig. 7). Den Verschuß des Pyknometers bildete eine aus Aluminiumlegierung gedrehte Kappe AK , die durch das Gestänge B und R fest auf den zu diesem Zweck an P angebrachten

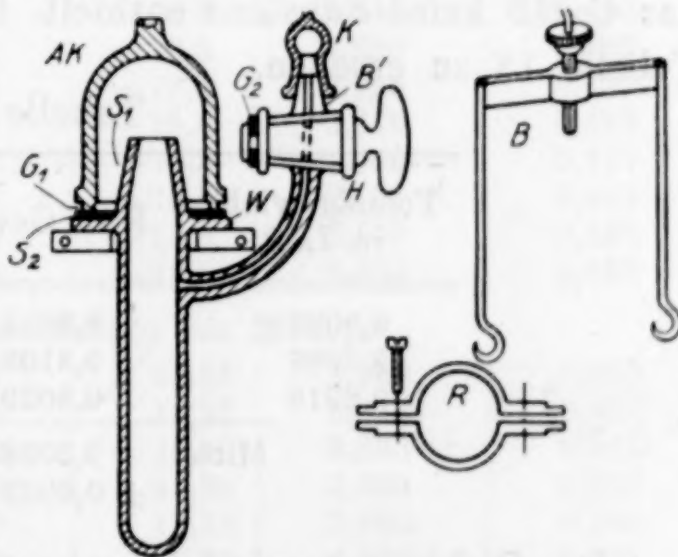


Fig. 7. Schematische Ansicht des druckfesten Pyknometers.

Als Pyknometergefäß diente der Reaktionsraum P der Apparatur, an den aber seitlich eine mit einem druckgesicherten Hahn H geschlossene Capillare K angebracht wurde (Fig. 7). Den Verschuß des Pyknometers bildete eine aus Aluminiumlegierung gedrehte Kappe AK , die durch das Gestänge B und R fest auf den zu diesem Zweck an P angebrachten

Wulst W mit dem Schliff S_2 aufgeschraubt wurde. Zur Dichtung diente ein zu jedem Versuch neu geschnittener Gummiring G aus gutem weichen Gummi.

Die Arbeitsweise mit diesem Pyknometer war folgende:

In P wurde das NH_3 -freie Salz genau eingewogen und in der üblichen Weise Ammoniak angelagert. Dessen ungefähre Menge ergab sich, wie bei den Abbauversuchen, aus Druckabfall und Volumen in der Apparatur. Dann wurde unter Kühlung mit Äther-Kohlensäureschnee auf $-78,5^\circ$ gekühlt und evakuiert, soweit es der Zersetzungsdruck der Präparate zuließ, also immer unter etwa 30 mm. Dabei tauchte das Pyknometer immer bis zu einer Marke in das Kühlbad ein. Nun wurde auf die Capillare ein mit Toluol gefüllter Trichter mit einem Vakuumschlauch aufgesetzt und durch Öffnen des Hahnes H das Toluol langsam bis zu etwa $\frac{4}{5}$ in das Vakuum einfließen gelassen, so daß die Substanz ganz davon bedeckt und durchtränkt war. Dann wurde das Pyknometer unter Belassung in dem Kältebade von der Herstellungsapparatur an Schliff S_1 abgenommen und genau bis zum Rand des Schliffes S_1 mit Toluol gefüllt, indem zuerst eine kleine Kuppe von Toluol über der Öffnung von S_1 erzeugt wurde, die dann mit gerade geschnittenen Stückchen Filtrierpapier so weit abgetupft wurde, daß die Flüssigkeit genau in gleicher Höhe wie der Rand von S stand. Die Genauigkeit dieses Verfahrens ergibt sich aus den Dichtebestimmungen des Toluols bei $-78,5^\circ$, die in genau derselben Weise ausgeführt wurden, nur daß das Gefäß keine Substanz enthielt. Die Werte sind aus der folgenden Tabelle 18 zu ersehen.

Tabelle 18.

Toluolgewicht in Luft	Red. Gewicht	Dichte bei $-78,5^\circ$
9,3022 g	9,3035 g	0,9314
9,2996	9,3109	0,9311
9,2916	9,3029	0,9303
Mittel:	9,3058 $\pm 0,0042$ g	0,9309 $\pm 0,0006$

Die Dichtewerte sind berechnet mit dem bei Zimmertemperatur bestimmten Volumen des Gefäßes P von $10,026 \pm 0,002 \text{ cm}^3$ bei $16,2^\circ \text{ C}$ und dem Ausdehnungskoeffizienten des Glases $\frac{1}{40000}$.

Dann wurde mit Hilfe des Gestänges die Verschußkappe AK fest aufgeschraubt und erst danach das Pyknometer aus dem Kältebade herausgenommen, sorgfältig abgespült, getrocknet und nach

Annahme der Zimmertemperatur gewogen. Nach der Wägung wurde das ganze Pyknometer in ein großes Becherglas voll eingestellter Schwefelsäure gebracht und unter der Oberfläche der Schwefelsäure vorsichtig und langsam geöffnet. Das unter ziemlichem Druck freierwerdende Ammoniak wurde von der Schwefelsäure aufgenommen und konnte nachher zurücktitriert werden.

Es ließe sich hier der Einwand machen, daß die Metallteile des Pyknometers sich in Schwefelsäure auflösen und so durch Mehrverbrauch an Schwefelsäure zu hohe NH_3 -Werte vortäuschen könnten. Leerversuche zeigten, daß dies nur zu Fehlern von etwa $\frac{1}{2}$ mg NH_3 führen konnte. Trotzdem wurden sämtliche Metallteile nach diesen Versuchen noch mit Zaponlack überzogen, der den Säureangriff auf praktisch Null herabsetzte. Die gefundene NH_3 -Menge wurde dann der Einwage zugezählt und daraus die Dichte ermittelt. Das Gewicht des Toluolinhaltes des Pyknometers bei -78° ergab sich oben zu $9,3058 \pm 0,0042$ g. Auf die gleiche Weise wurden mit diesem Pyknometer auch einige Bestimmungen bei Zimmertemperatur ausgeführt, die mit den anderen in Tabelle 19 mitgeteilt sind.

Tabelle 19.

Einwage	Mol NH_3 titrim.	Verdr. cm^3 Toluol	Temp. in $^\circ\text{C}$	Dichte bei $-78,5^\circ$	Spez. Volumen
Dichte der Ammoniakate des $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.					
2,0044	3,835	0,9227	$-78,5$	2,605	0,385
1,9788	4,180	1,0701	$-78,5$	2,246	0,433
1,9946	4,320	1,0230	$-78,5$	2,380	0,420
1,6032	4,445	0,8812	$-78,5$	2,236	0,447
1,9972	5,600	1,1300	$-78,5$	2,276	0,439
2,0098	5,923	1,2500	$-78,5$	2,096	0,477
1,9754	6,225	1,2090	$-78,5$	2,158	0,463
1,9992	6,330	1,2310	$-78,5$	2,152	0,465
2,0098	6,400	1,3330	$-78,5$	2,004	0,499
Dichte der Ammoniakate des PbSO_4 .					
2,0722	1,582	0,5690	19,25	3,960	0,252
2,3752	1,728	0,6800	16,29	3,833	0,261
2,3300	1,881	0,6710	16,50	3,835	0,261
2,8828	1,892	0,8600	15,20	3,708	0,270
3,9071	2,397	1,2660	15,62	3,502	0,286
2,0368	2,412	0,6950	17,95	3,327	0,301
2,2990	3,120	0,8486	17,11	3,100	0,323
2,0448	3,270	0,8205	$-78,5$	2,950	0,339
1,8345	3,616	1,1470	$-78,5$	2,619	0,382
2,0824	3,903	1,0010	$-78,5$	2,534	0,395

Die Messungen bei $-78,5^\circ$ sind mit denen bei Zimmertemperatur ohne weiteres zu vergleichen. Denn wenn auch der thermische

Ausdehnungskoeffizient der Ammoniakate nicht genau genug bestimmt ist, um die Werte auf gleiche Bezugstemperatur umzurechnen, so ist er doch sicher so klein, daß die Änderungen des spezifischen Volumens, die hierdurch hervorgerufen wurden, in die Fehlergrenzen fallen.¹⁾ Der Fehler dürfte 0,01 in den spez. Volumina nicht überschreiten, meist aber erheblich darunter bleiben. Zur Ermittlung der Dichten der reinen Ammoniakate wurden nun die spezifischen Volumina in Abhängigkeit von den angelagerten Molen NH_3

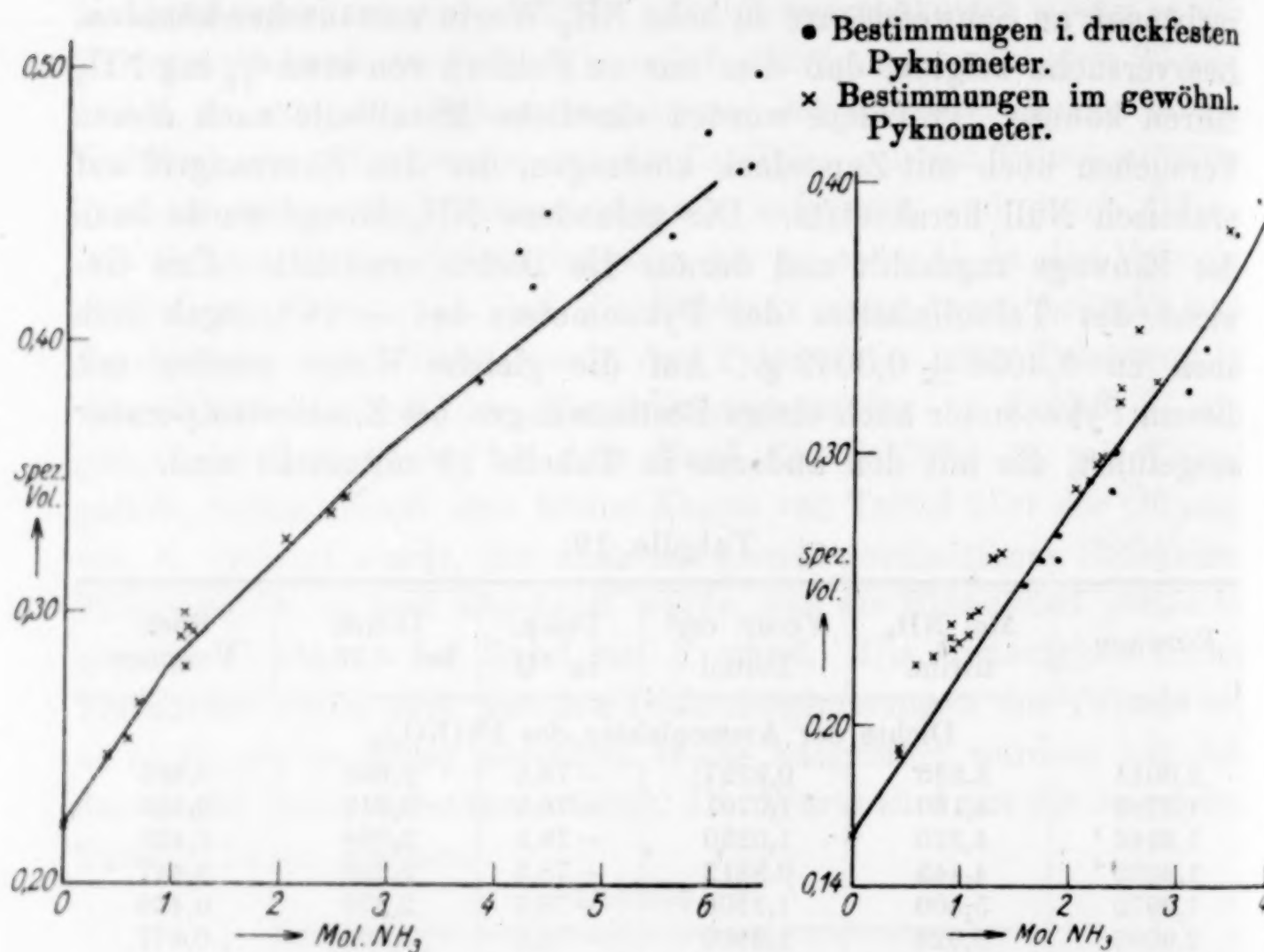


Fig. 8. Spez. Volumina der Ammoniakate des $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Fig. 9. Spez. Volumina der Ammoniakate des PbSO_4 .

aufgetragen (Fig. 8 und 9). Da nun in einem Gemenge von 2 Bodenkörpern das spezifische Volumen sich additiv verhält, wurden gerade Linien von einem einheitlichen Bodenkörper zum nächsten so durch die Punkte gelegt, daß die Abweichungen möglichst gering wurden. Wo Bestimmungen sowohl im offenen wie im geschlossenen Pykno-

¹⁾ Der kubische Ausdehnungskoeffizient einer Reihe untersuchter kristallwasserhaltiger Salze liegt zwischen 0,00007 und 0,00012. LANDOLT-BÖRNSTEIN. Vgl. auch W. KLEMM, Über die Wärmeausdehnung luftempfindlicher Salze, Z. Elektrochem. 34 (1928), 523.

meter vorlagen und merkliche Differenzen auftraten, wurde letzteren das größere Gewicht beigelegt. So ergeben sich für die reinen Bodenkörper folgende Werte¹⁾:

Salz	Dichte	Spez. Volumen	Mol.-Vol.	Differenz gegen das reine Salz	Diff. get. durch Zahl der Mole NH ₃
Pb(NO ₃) ₂	4,525	0,2210	73,20	—	—
Pb(NO ₃) ₂ ·NH ₃	3,56	0,281	97,86	24,66	24,66
Pb(NO ₃) ₂ ·3 NH ₃	2,77	0,3612	138,09	64,89	21,63
Pb(NO ₃) ₂ ·6 NH ₃	2,178	0,459	198,93	125,73	20,96
PbSO ₄	6,28	0,159	48,22	—	—
PbSO ₄ ·2 NH ₃	3,58	0,279	94,10	45,88	22,94
PbSO ₄ ·4 NH ₃	2,58	0,387	143,49	95,27	23,82

Man erkennt aus den graphischen Darstellungen, daß die Kurven der spez. Voluminas konkav zur Abszissenachse sind, und zwar beim Pb(NO₃)₂ mehr als beim PbSO₄. Entsprechend nimmt auch das Molekularvolumen des Ammoniaks in den höheren Komplexen des Pb(NO₃)₂ deutlich ab, von 24,6 beim ersten Molekül NH₃ bis 20,96 bei 6 Molekülen. Bei PbSO₄ nimmt trotz der geringen Krümmung der Kurve das Volumen des Ammoniaks mit steigendem Ammoniakgehalt ein wenig zu. Im ganzen genommen sind die Werte für das Mol-Volumen des NH₃ etwas größer als der von BILTZ und BIRK²⁾ ermittelte Mittelwert von 20 cm³.

Diskussion der Resultate.

Vergleichen wir die beiden auf ihre Ammoniakadditionsfähigkeit untersuchten Pb-Salze mit den von BILTZ³⁾ untersuchten Halogeniden des Bleis, so finden wir zunächst das Vorherrschen anderer Anlagerungszahlen. PbCl₂ bildet Ammoniakate mit 1, 1,5, 2, 3,25 und 8 Mol NH₃, PbBr₂ solche mit 0,5, 1, 2, 5,5 und 8 Mol, NH₃·PbJ₂ solche mit 0,5, 1, 2, 5 und 8 Mol. Beim Nitrat finden wir außer den schon vertreten gewesenen Zahlen 1 und 3 als obere Anlagerungsgrenze 6, die keines der vorgenannten Salze auf-

¹⁾ Die Genauigkeit der Versuche reicht nicht aus, um bei PbSO₄ festzustellen, ob in dem Mischkristallgebiet von 1,6–2,3 Mol auch Additivität der spez. Vol. herrscht. Es ist dies hier in erster Annäherung angenommen.

²⁾ BILTZ u. BIRK, Z. anorg. u. allg. Chem. 134 (1924), 125.

³⁾ BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 124 (1922), 230.

weist. Beim Sulfat tritt neben 2 die sonst gar nicht vertretene Zahl 4 als obere Anlagerungsgrenze auf. Dies stützt also unsere Vermutung aus der vorhergehenden Arbeit, daß nämlich dem Begriff der konstanten „maximalen Koordinationszahl“ keine so allgemeine Bedeutung zukommt, wie sie ihm ursprünglich zugeschrieben wurde. Sie wird nur für die als freie Gruppen auch in Lösung beständigen Komplexe Geltung haben. Weiterhin erscheint es bemerkenswert, daß im Nitrat, in dem durch die Gruppe NO_3 eine dreizählige Achse gewissermaßen schon präformiert ist, die Anlagerungszahlen 3 und 6 vorherrschen. Damit soll nicht gesagt sein, daß die Anlagerungsverbindungen ebenso wie das $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ selbst regulär sein müßten, also gleich vier gleichwertige dreizählige Achsen besitzen müßten. Im Gegenteil zeigte sich gelegentlich bei der Betrachtung von in dünner Schicht geschmolzenem und wieder erstarrtem Triammin unter dem Polarisationsmikroskop, daß dieses Präparat das dunkle Gesichtsfeld zwischen gekreuzten Nicols deutlich aufhellt und regelmäßige Auslöschungen zeigt. Das Triammin ist also sicherlich nicht regulär. Es wird aber doch wohl noch eine dreizählige Achse besitzen, also wahrscheinlich hexagonal sein. Demgegenüber zeigt das im reinen Zustand rhombische PbSO_4 die Anlagerungszahlen 2 und 4, die wieder der Symmetrie der SO_4 -Gruppe weitgehend entsprechen. Daß endlich die Halogenide eine noch größere Mannigfaltigkeit in ihren Anlagerungszahlen zeigen, ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß die Halogenionen edelgasähnlich sind, also eine sehr hohe Symmetrie, vielleicht sogar Kugelsymmetrie aufweisen, wodurch sie in jede Gitteranordnung leicht hineinpassen.

Vergleichen wir nun die Anlagerungswärmen der untersuchten Bleisalze, so werden bei der Anlagerung von 6 Mol NH_3 frei bei:

PbCl_2	58,8 Cal,
PbBr_2	61,9 „
PbJ_2	62,0 „
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	61,9 „

Man sieht also, wie das Nitrat dem Bromid und Jodid recht nahe steht. Das dürfte wohl seinen Grund in der ungefähr gleichen Größe dieser Ionen haben, ein Resultat, das sich mit den sonstigen noch recht geringen Kenntnissen über die Größe des NO_3 -Ions deckt.

Für die Anlagerung von 4 Molén werden frei bei

PbCl_2	42,4 Cal,
PbBr_2	45,5 „
PbJ_2	44,5 „
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	47,1 „
PbSO_4	44,0 „

PbSO_4 ist wegen seines abweichenden Baues (2—2-wertiges Salz) mit den anderen nicht direkt zu vergleichen, und erscheint daher im Vergleich mit den übrigen zu klein. Das gleiche zeigt sich auch bei der Anlagerung des ersten Moleküls NH_3 : $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ steht zwischen PbBr_2 und PbJ_2 , während PbSO_4 hier sogar noch niedriger als PbCl_2 liegt, also gar nicht mit den anderen zu vergleichen ist.

Bezüglich des Volumens des angelagerten Ammoniaks zeigt sich beim ersten Molekül bei beiden Salzen ein Wert von rund 24 cm^3 , der beim Nitrat bis auf rund 21 abnimmt bei 6 Molen, beim Sulfat dagegen nimmt das Volumen des NH_3 von rund 23 beim ersten Molekül bis knapp 24 cm^3 bei 4 Molekülen zu. Das erstere Verhalten ist nach BILTZ¹⁾ bei den Halogeniden das häufigere. Es kommt aber, wenn auch seltener, ein Steigen des Volumens des angelagerten NH_3 mit dem Gehalt des Salzes an diesem vor. Dies zeigt sich vor allem bei Mg-, Cd- und Sb-Salzen.¹⁾ Jedenfalls scheinen die Hexamine am dichtesten gepackt zu sein, wie aus dem kleinen Molvolumen des NH_3 , dessen Mittel BILTZ aus zahlreichen Hexaminen, zu rund 20 cm^3 berechnet, hervorgeht. Auch das Hexamin des $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ fügt sich mit 20,96 hier gut ein.

Zusammenfassung.

1. Es ließen sich, teilweise im Gegensatz zu bisherigen Literaturangaben, einige neue Komplexsalze des Bleis mit Ammoniak herstellen.
2. Es wurden deren NH_3 -Tensionskurven ermittelt und daraus die Anlagerungswärmen des NH_3 berechnet.
3. Es wurden die Dichten dieser Komplexsalze ermittelt.
4. Die neuen Verbindungen wurden zusammen mit den bereits bekannten Additionsverbindungen der Halogensalze des Bleis im Sinne der Überlegungen der vorhergehenden Arbeit verglichen.

¹⁾ BILTZ u. HERZER, Z. anorg. u. allg. Chem. 159 (1926), 96.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, dem Vorsteher des Instituts für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Herrn Prof. Dr. R. RUER, zu danken für die Bereitwilligkeit, mit der er die Hilfsmittel des Instituts für diese Arbeit zur Verfügung gestellt hat. Für verständnisvolle und tatkräftige Mitarbeit bin ich den Herren Diplom-Ing. J. KEMPKENS und Diplom-Ing. G. v. GARA zu Dank verpflichtet. Die Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft unterstützte die Arbeit durch die Beschaffung des Pumpenaggregats. Auch hierfür sei herzlichst gedankt.

Aachen, Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule, April 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. April 1929.